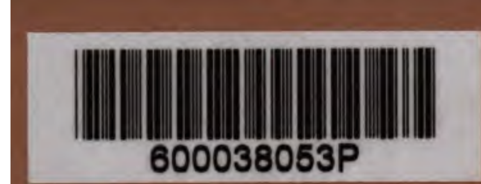
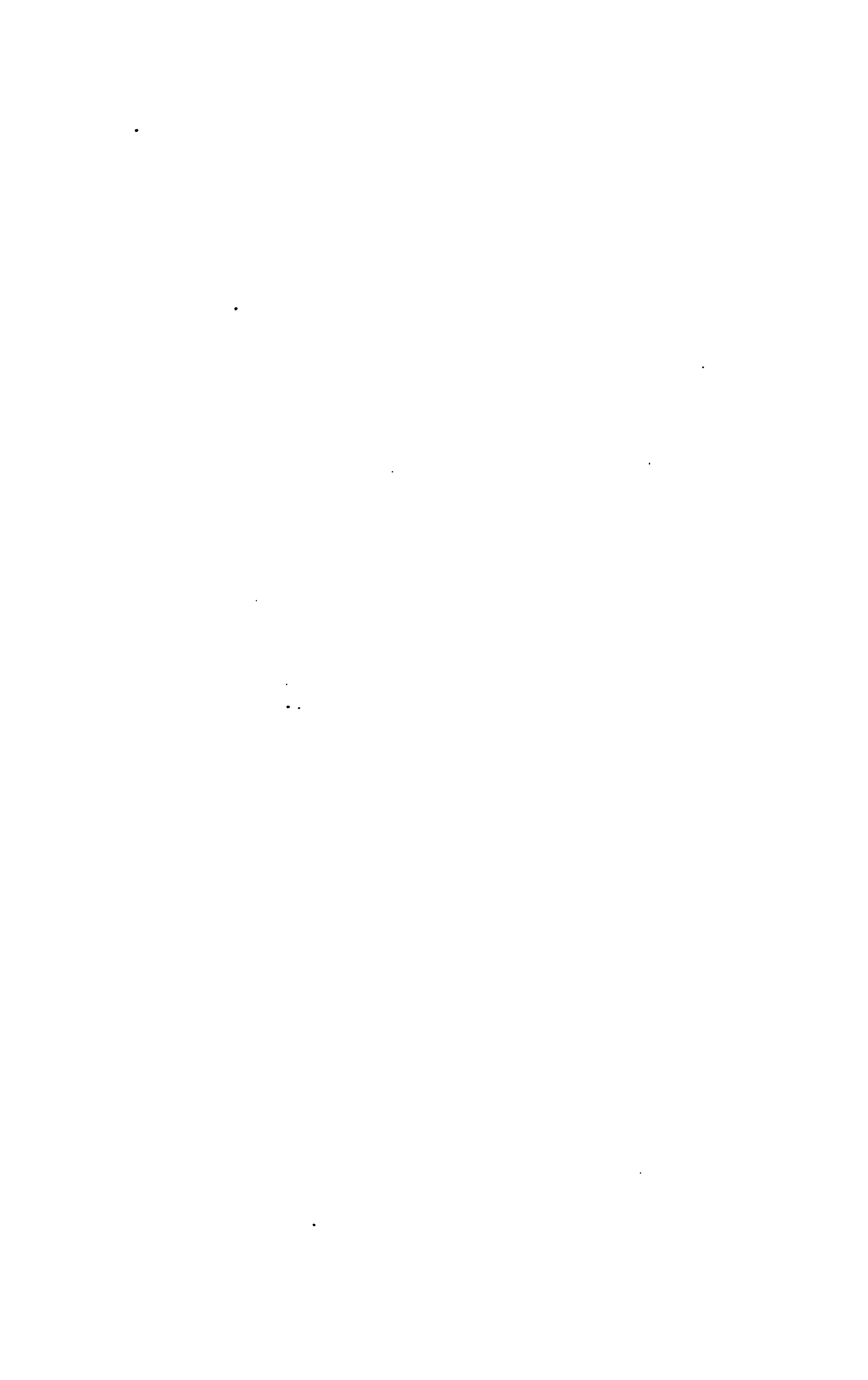

193979
e. 32.









GRUNDZÜGE

DER

ATOMISTISCHEN WÄRMETHEORIE.

MIT

BESONDERER RÜCKSICHT

AUF DIE

SPECIFISCHE WÄRME DER KÖRPER.

VON

DR. ZERNIKOW,

Lehrer a. d. Königl. Provinzial-Gewerbeschule zu Erfurt

ERFURT,

VERLAG VON CARL VILLARET.

1862.

Vorrede.

Nachstehend werden die Grundzüge der atomistischen Wärmetheorie veröffentlicht, welche sich auf den Grundsatz stützen, dass die vorhandene Wärmemenge eine unveränder*liche* Grösse sei, und welche eine Ausführung der Grundidee enthalten, dass die Wärme im Wesentlichen etwas Raumausfüllendes sei.

Nach dieser Darstellung ist die Temperatur geradezu identisch mit Spannung, und letztere nimmt für die permanenten Gase mit der dritten Potenz der Entfernung von Innen nach Aussen hin ab. Dieser Satz macht nun eine sehr einfache Ableitung des Mariotte'schen und des Gay-Lussac'schen Gesetzes möglich. Hier habe ich die letzteren Gesetze angewandt, um, im Zusammenhange damit, den Begriff von Temperatur klarer hervortreten zu lassen, welches sonst allein auch durch Definition des Begriffes geschehen konnte.

Nach den Grundsätzen dieser Theorie stehen eine geleistete Arbeit mit Verringerung der Temperatur, also mit Vergrösserung der latenten Wärme desselben Körpers in Beziehung. Die Ableitung der Gleichung, welche diese Beziehung ausdrückt, erscheint auf eine sehr einfache Weise möglich, obgleich man sich auch sonst des von Carnot ersonnenen und von Clapeyron geschickt benutzten Processes, bei welchem die Wärme von einem Körper an einen anderen über-

tragen wird, zur Ableitung bedienen könnte. In dem dritten Kapitel habe ich darauf hingewiesen, dass die latente Wärme des Wasserdampfes bei der Expansion geradezu als Arbeitswärme zur Leistung einer äusseren Arbeit auftritt. Mit dem Grundsatz, dass die vorhandene Wärmemenge eine constante Grösse sei, liess sich dann auch die innere Arbeit, und da man die Ausdehnung kennt, auch die Molekularanziehung der materiellen Dampftheile bestimmen. Aus dem Grundsatz von der Unveränderlichkeit der vorhandenen Wärmemenge folgt noch, dass gesättigter Wasserdampf bei der Expansion in überhitzten Dampf übergehen müsse: so, wie dies beim Ausströmen des Dampfes bei Hochdruckdampfkesseln auch beobachtet worden ist.

In Verbindung mit der chemisch-atomistischen Theorie wird man zu einer ganz bestimmten Ansicht über die Constitution der Materie geführt. Hieraus lassen sich dann einige Erklärungen über die Explosionserscheinungen und über die Hitzeentwickelungen bei chemischen Verbindungen leicht ableiten.

Der schon im ersten Kapitel citirte Grundsatz, nach welchem die Wärme von der Masse der materiellen Substanz unabhängig erscheint, tritt in dem letzten Kapitel wieder auf das Klarste hervor, und man gelangt so zu einigen sehr einfachen Beziehungen über die specifische Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper für den gasförmigen, für den dampfförmigen und für den festen Aggregatzustand, sowie zu einigen Bestimmungen, welche die Molekularwirkung der Gase und Dämpfe im Allgemeinen, und den hervorragenden Einfluss der Molekularwirkung der organischen Stoffe im Besonderen auf eine charakteristische Weise hervortreten lassen.

Weil es mir in vielen Fällen unmöglich war, Originalabhandlungen zu Gesicht zu bekommen, darum bitte ich, mir es zu verzeihen, wenn unvollständige oder irrthümliche Mittheilungen in dieser Beziehung mit vorgekommen sein sollten. Die mir zu Gebote stehenden Hülfsquellen habe ich sonst gewissenhaft citirt.

Dass ich mich an eine so schwierige Arbeit gewagt habe, werden die einsichtigen Kritiker auch wohl verzeihen, und dass ich diese Theorie „die atomistische“ genannt habe, ist hauptsächlich deshalb geschehen, um den Gegensatz zur „mechanischen“ Wärmetheorie sofort deutlich zu bezeichnen. Sollte diese Theorie sich des Beifalles der Physiker erfreuen, so kann man später ja das Beiwort ganz fallen lassen.

Erfurt, im October 1861.

Fr. Zernikow.



Inhalt.

Erster Theil.

Mechanische Beziehungen.

Erstes Capitel.

gemeine Betrachtungen über die Grundlage der atomistischen Wärmetheorie.

Zweites Capitel.

Von den permanenten Gasen.

Erster Theil.

Mechanische Beziehungen.

Erstes Capitel.

Allgemeine Betrachtungen über die Grundlage der atomistischen Wärmetheorie.

§. 1. In den Naturwissenschaften trifft man über die wägbare Materie fast einstimmig nur die Ansicht vertreten, dass dieselbe räumlich aus einer unendlichen Anzahl sehr kleiner Körpertheile zusammengesetzt gedacht werden muss. Die so gesetzten kleinsten Körpertheile werden Atome genannt. Alle Versuche führen zu dem Resultat, dass die Atome eines Körpers nicht den ganzen Raum ausfüllen, den der Körper einnimmt. Die Atome eines Körpers werden daher Zwischenräume enthalten, welche nicht mit wägbarer Materie angefüllt sind. Fast alle Erscheinungen in der Natur, bei denen nicht eine Ortsveränderung der raumerfüllenden Materie in den Vordergrund tritt, führen darauf, eine unwägbare Substanz, Aether, anzunehmen, welche die Körperatome umgiebt, und die Zwischenräume derselben ausfüllt.

Den Aether muss man, den Forderungen der Undulationstheorie des Lichtes gemäss *), ebenfalls aus einzelnen kleinen

*) Nach Cauchy's Untersuchungen ergeben sich die Gesetze der Farbenzerstreuung mit denen der Brechung in einer Consequenz, wenn man die Theilchen des Aethers discret setzt, während die Unvereinbarkeit beider Erscheinungen entsteht, sowie man annimmt, dass die Lichtwelle durch den Aether wie durch ein Continuum sich fortpflanzt.

Theilen zusammengesetzt denken. Man gewinnt so im Raume Aetheratome neben den materiellen Atomen.

Der Einfluss, den die verschiedenen Atome auf einander ausüben, unterliegt folgenden Gesetzen:

1. Alle materiellen Atome ziehen sich gegenseitig an.
2. Alle Aetheratome stossen sich gegenseitig ab.
3. Alle materiellen Atome ziehen die Aetheratome an.
4. Die materiellen Atome sind vollkommen unelastisch, die Aetheratome sind vollkommen elastisch.

In Folge der gegenseitigen Anziehung der materiellen Atome hat jedes Körperatom ein gewisses Gewicht: die Aetheratome haben kein Gewicht.

Vertheilung des Aethers.

§. 2. Denkt man die Aetheratome im ganzen Weltenraum allein vorhanden, so werden sich dieselben, in Folge ihrer abstossenden Kraft, über den ganzen Weltenraum verbreiten. Die Dichtigkeit des Aethers muss an allen Orten gleich sein: weil die abstossende Kraft in allen Punkten dieselbe ist.

Denkt man nun ein einziges Körperatom, so wird dies die benachbarten Aetheratome anziehen, dieselben werden sich daher, unter der Einwirkung dieser Kraft, rings um dasselbe herum verdichten. Dem Begriff vollkommener Elasticität gemäss wird die Kraft, mit welcher sich die in Berührung befindlichen Aetheratome abstossen, im directen Verhältniss mit ihrer Dichte zunehmen. Die Form eines Körperatomes mag man annehmen wie man will, immerhin lässt sich ein einziger Punkt in jedem Atom denken, der als Mittelpunkt der Anziehung gedacht werden kann, so dass, von diesem

---

Der Zusammenhang der Erscheinungen des polarisirten Lichtes mit denen des gewöhnlichen Lichtes ist nach der Undulationstheorie nur unter der Voraussetzung darstellbar, dass man den Aether als eine atomistisch zusammengesetzte Substanz auffasst, wie dies schon von Fresnel gegenüber den Einwendungen von Poisson geschehen ist, als dieser, von der Ansicht der Continuität der Materie ausgehend, nachwies, dass die transversalen Schwingungen des Lichtes sonst in einer geringen Entfernung vom Ausgangspunkt des Lichtes verschwinden und in Schwingungen, die in der Richtung des Strahles selbst liegen, übergehen müssten.

Punkt aus gerechnet, die Aetheratome in gleichen Abständen gleich stark angezogen werden. In gleichen Abständen vom Anziehungsmittelpunkt eines Atomes erhält man daher Aetheratome von gleicher Dichte und von gleicher Intensität ihrer abstossenden Kraft. Da die anziehende Kraft, welche das Körperatom gegen die Aetheratome ausübt, an Intensität mit der Entfernung vom Anziehungsmittelpunkt aus abnehmen muss, so muss auch die abstossende Kraft der Aetheratome gegen einander mit der Entfernung vom Anziehungsmittelpunkt des Körperatomes aus in derselben Weise abnehmen.

Bezeichnet daher x den veränderlichen Abstand irgend eines Aetheratomes vom Anziehungsmittelpunkt des Körperatomes, und bezeichnet $f_{(x)}$ irgend eine noch näher zu bestimmende Function von x, durch welche das Gesetz der Abnahme der Molekularanziehung ausgedrückt wird, so liefert dieselbe Function $f_{(x)}$ auch das Gesetz für die Intensität, mit welcher sich die benachbarten Aetheratome gegenseitig abstossen.

Denkt man nun ein zweites Körperatom, so werden bei diesem dieselben Erscheinungen eintreten. Es wird das Bestreben zeigen, den Aether anzuziehen und zu verdichten, und, denkt man es nahe genug an das erste Körperatom gebracht, so wird es im Stande sein, demselben so lange Aether zu entziehen, bis beide zu dem vorhandenen Aether sich in gleicher Lage befinden.

Das Verhalten aller Körper bei chemischen Verbindungen und Zerlegungen liefert den thatsächlichen Beweis dafür, dass sich die Körper nur nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen mit einander zu einem neuen Körper verbinden.

Es liegt daher nahe, als Grund für dieses Verhalten anzunehmen, dass die Atome der einfachen Stoffe nur in den Gewichtsverhältnissen in der Natur vorhanden sind, wie es durch die Aequivalentzahlen angegeben wird. Ohne über das Volumen der kleinsten Körpertheilchen vorläufig etwas zu bestimmen, soll daher stets angenommen werden, dass die kleinsten Atomvolume mit Materie von verschiedener Dichte angefüllt sind, und dass das Gewicht der Atomvolume den Aequivalentzahlen entspricht. Ja man könnte ohne Zweifel noch weiter gehen und die sämmtlichen Eigenschaften der Körper als durch die Dichte der Masse in

1*

den Atomvolumen und durch die Form dieser Volume bestimmt ansehen: denn je nach dieser Dichte muss der Grad der Anziehung gegen jedes andere Atom einen andern Werth erhalten. Die Summe aller Wirkungen nach Aussen, sei es auf die einhüllenden Aetheratome, sei es auf die anderen Körperatome, bedingt aber sämmtliche Eigenschaften der Körper.

Denkt man sich daher zwei Körperatome, welche den Aether anziehen und in ihrer Nähe verdichten; dann lässt sich der vorhin bezeichnete Zustand des Gleichgewichts, bei welchem sie sich zu dem vorhandenen Aether in gleicher Lage befinden, jetzt näher bestimmen. Haben die Atome gleiche Volume und gleiches Gewicht, d. i. sind es zwei gleichartige Atome; dann wird der Zustand des Gleichgewichts offenbar dann eintreten, wenn der Aether, für irgend eine Entfernung bei beiden gerechnet, sich im gleichen Dichtigkeits- und Spannungszustand befindet.

Bezeichnet man daher das Volumen des Körperatomes mit $\mathfrak{v}$, und die Spannung an der Oberfläche des Atomes, also die grösste Spannung des verdichteten Aethers, für das eine Atom mit P, so muss auch, im Gleichgewichtszustand, die Spannung des Aethers in der Berührungsfläche des andern Atomes gleich P sein.

Hat man nun zwei Körperatome von gleichem Volumen $\mathfrak{v}$ und von verschiedenem Gewicht, mit anderen Worten, denkt man zwei Körperatome, die chemisch verschiedenen Stoffen angehören und dabei gleiches Volumen besitzen; so wird behauptet, dass, für den Gleichgewichtszustand des Aethers, die Spannung in der Berührungsfläche ebenfalls bei beiden gleich sein müsse. Diese Behauptung lässt sich auch so aussprechen: *die anziehende Kraft der Körperatome gegen den Aether ist unabhängig von der Masse des anziehenden Körpers.*

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung lässt sich aus den im vorigen Paragraphen angeführten Grundgesetzen ableiten. Nach denselben bleibt, der Erfahrung gemäss, das Gewicht eines Körpers durch Zuführung von Aether — der selbst gewichtslos angenommen worden — unabhängig. Der Erdkörper zieht sowohl jedes Körperatom, als auch den

Aether an, welcher dasselbe umgiebt. Führt man dem Körperatom nun mehr Aether zu, so müsste dadurch die Wirkung der anziehenden Kraft der Erde auf das mit einer Aetherhülle umgebene Atom grösser werden, wenn die Erdmasse — als ein Aggregat anziehender Massentheile — gegen die Aetherhülle überhaupt in Betracht käme. Das streitet aber gegen die Erfahrung und gegen unsere Annahme: folglich muss die anziehende Kraft der ponderablen Atome als unabhängig von der Masse des anziehenden Körpers gedacht werden, wie behauptet worden war.

Im Laufe dieser Untersuchungen werden noch viele Resultate, welche sich aus der Annahme dieses Satzes ergeben, beigebracht werden, welche eine Bestätigung derselben werden erkennen lassen, wenn man von ihnen aus rückwärts schliesst.

Temperatur der Körper.

§. 3

Die Spannung des Aethers, welcher ein Körperatom umgiebt, nimmt, wie schon vorhin angegeben worden, im Allgemeinen immer ab, je weiter man sich vom Anziehungsmittelpunkt des Körperatomes entfernt. Für ein *einziges* Körperatom wird dies nach demselben Gesetz geschehen, wie für unendlich viele Atome, die gegeneinander *keine* Molekulareinwirkung ausüben. Die ideellen Gase sind Körper von *solcher* atomistischer Zusammensetzung, und da die permanenten Gase diesen Zustand bei geringem Zusammendrücken repräsentiren, so lässt sich aus den Eigenschaften derselben die gesetzmässige Bestimmung für die Spannungsabnahme des Aethers bei einem isolirt gedachten Körperatom ableiten.

Wird dies berücksichtigt, so findet man

> *die Wirkung der Anziehung eines Körperatomes gegen den Aether nimmt ab nach der dritten Potenz der Entfernung.*

Hieraus folgt: die abstossende Kraft der Aetheratome gegeneinander — die Spannung — muss ebenfalls mit der dritten Potenz der Entfernung vom Anziehungsmittelpunkt des Körperatomes abnehmen.

Bezeichnet daher T die Spannung des Aethers an der

Oberfläche des Körperatomes $\mathfrak{v}$; bezeichnet p die Aetherspannung für einen Punkt in grösserer Entfernung vom Anziehungsmittelpunkt des Körperatomes, und denkt man das Volumen v, welches dem ersten ($\mathfrak{v}$) ähnlich ist und dessen Oberfläche sämmtliche Punkte enthält, in denen die Aetherspannung p beträgt, so hat man — da die Volume sich wie die dritten Potenzen der Abstände vom Anziehungsmittelpunkt verhalten —:

$$T : p = v : \mathfrak{v}.$$

Hieraus erhält man

$$1) \quad p v = T \mathfrak{v}.$$

Anderntheils findet, gemäss den Erfahrungen über das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz, die Gleichung statt:

$$2) \quad p v = T . Const.,$$

während T die absolute Temperatur bezeichnet, und die Constante nur noch vom Gewicht abhängig ist.

Da $\mathfrak{v}$ seiner Natur nach eine von der Wärme unabhängige Constante bezeichnet, so folgt aus den beiden vorstehenden Gleichungen:

> die absolute Temperatur bezeichnet die Spannung des Aethers aller Punkte der Begrenzungsfläche, welche das Volumen des ponderablen Kernes $\mathfrak{v}$ einschliesst.

Denkt man daher Körperatome von verschiedenen Volumen $\mathfrak{v}$, $\frac{\mathfrak{v}}{2}$, $\frac{\mathfrak{v}}{3}$ u. s. w., so findet man, für den Fall, dass sie gleiche Temperaturen besitzen, ist die Aetherspannung an der Oberfläche derselben allemal gleich, und die Spannung bleibt auch gleich für alle Punkte, welche denselben Abstand von der Oberfläche der Körperatome haben.

§. 4. Zur Unterstützung der entwickelten Ansicht über die Constitution der Körper lassen sich einige dafür sprechende Versuche, hauptsächlich aus dem Gebiete der Wärmelehre und der Optik, anführen.

Fresnel fand, dass im luftleeren Raum eine Scheibe, welche parallel mit einer anderen an einem leicht beweglichen Zeiger befestigt war, von dieser abgestossen wurde, wenn man sie durch ein Brennglas erhitzte.

Baden-Powell beobachtete, dass zwei Glasplatten, welche so stark zusammengepresst sind, dass sie die Farben dünner Plättchen zeigen, bei der Erwärmung sich von einander entfernen, weil eine Farbenänderung entsteht, welche auf einen grösseren Abstand schliessen lässt.

Parkins fand, dass Wasserdämpfe aus einem gesprungenen Cylinder nicht entweichen, wenn der Riss sehr erhitzt wird.

Wie vielfach beobachtet worden, nimmt die Adhäsion aller Körper, und in Folge dessen die Capillarität ab, u. s. w.

Alle diese Erscheinungen sprechen dafür, dass die Aetheratome mit zunehmender Dichte sich stärker gegenseitig abstossen.

Dass alle Körper bei der Erwärmung sich ausdehnen, dass die festen Körper schmelzen und die flüssigen verdampfen, spricht für die Zunahme der abstossenden Kraft der Aetheratome, also überhaupt für das Vorhandensein einer solchen abstossenden Kraft.

Dass alle Körper beim Zusammendrücken Wärme entwickeln, dass diese Wärmeentwickelung beim ersten Stoss gegen einen festen Körper am grössten ist und endlich ganz aufhört, wenn durch den Druck keine Verdichtung mehr erfolgt, spricht dafür, dass die Aetheratome überhaupt einen bestimmten Raum zwischen den Körperatomen ausfüllen. Dass die festen Körper beim Benetzen Wärme entwickeln, selbst wenn kein Verdichten der Flüssigkeit dabei stattfindet, spricht für dieselbe Annahme: da die Flüssigkeitstheile immer eine bestimmte Anzahl Aetheratome verdrängen müssen.

Obgleich eine Annahme, die zur Begründung einer Hypothese für nothwendig erachtet wird, allein schon durch die Resultate gerechtfertigt werden kann, welche bei der vollständigen Entwickelung daraus abgeleitet werden können, und obgleich die hypothetische Begründung der Aethersubstanz darnach als zulässig erscheint, so wird dennoch die Grundlage einer solchen Hypothese um so sicherer, je mehr sie durch andere Hypothesen von Aussen gestützt erscheint.

Dieser Umstand trifft nur für den Aether zu, der für die jetzt allgemein anerkannte Undulationstheorie des Lichtes eine nothwendige Existenz haben muss. Aus der Undulations-

so, dass bei derselben Spannung p, das Aethervolumen auf nv, und die Temperatur auf $T_{(n)}$ steigt.

Man hat dann, gemäss §. 3 über die Vertheilung des Aethers, sowie auch nach dem vorigen Paragraphen:

$$p = \frac{T\mathfrak{v}}{v} \text{ und } p = \frac{T_{(n)}\mathfrak{v}}{nv}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$T_{(n)} = n\,T.$$

Die Gesammtwärme des Atomes ist daher

$$\text{zuerst: } = T\mathfrak{v}\, l\frac{v}{\mathfrak{v}}$$

$$\text{zuletzt: } = n\,T\mathfrak{v}\, l\frac{nv}{\mathfrak{v}}, \text{ oder}$$

$$= n\,T\mathfrak{v}\left(l\frac{v}{\mathfrak{v}} + l n\right).$$

In vielen Fällen, und besonders bei den permanenten Gasen, kann man das Aethervolumen v gegen $\mathfrak{v}$ als sehr gross annehmen; darum lässt sich $l n$ gegen $l\frac{v}{\mathfrak{v}}$ für alle gewöhnlich vorkommende Fälle, wo es sich nicht um eine sehr grosse Volumenvermehrung handelt, vernachlässigen. Dann aber ist bei der $n$fachen Temperatur, die Wärmemenge im letzteren Falle, bei $n$fachem Volumen, nur $n$mal so gross, als im ursprünglichen Zustand bei derselben äusseren Spannung; d. i. *die specifische Wärme für constanten Druck ist constant.* Dies Resultat steht mit *Regnault's* Versuchsresultaten mit der atmosphärischen Luft in Einklang; da nach denselben die specifische Wärme für constanten Druck, innerhalb ziemlich weiter Grenzen, sich als constant ergab.

Es ist vorhin entwickelt worden, dass die specifische Wärme für constanten Druck innerhalb gewisser Grenzen als Constante angesehen werden kann. *Regnault's* Versuche erstrecken sich jedoch auf ziemlich weite Grenzen, und für den ganzen Umfang der Versuche erhielt er immer dieselbe Constante.

Zur Erklärung des scheinbaren Widerspruchs dieser Theorie mit den Versuchsresultaten kann man jedoch Folgendes in Anschlag bringen.

Nach dieser Entwickelung nimmt die specifische Wärme

bei der Ausdehnung eines ideellen Gases unter constantem Druck, etwas zu: aber selbst die permanenten Gase sind gewiss vom ideell gasförmigen Zustande, bei dem die Molekularanziehung der einzelnen ponderablen Massentheile gleich Null ist, entfernt.

Die Resultate unserer Entwickelung passen aber nur für den ideellen Gaszustand. Nimmt man indessen auch nur eine sehr geringe Molekularanziehung der einzelnen Gastheile an, so wird diese mit der Ausdehnung abnehmen, der nach Aussen hin wirksame Druck der Aethertheile muss daher bei der Ausdehnung mehr, als hier in Rechnung gezogen wurde, zunehmen, man kann daher mit derselben Wärmemenge die Ausdehnung noch etwas weiter treiben, d. i. die specifische Wärme würde sich, mit der Ausdehnung abnehmend, für ein nicht ideelles Gas als etwas kleiner ergeben, wie vorhin berechnet worden. Die Rechnung ergab aber eine geringe Zunahme der specifischen Wärme mit der Ausdehnung: darum kann, auch nach dieser Theorie, die specifische Wärme für nicht ganz ideelle Gase sehr wohl eine Constante sein.

Aggregatzustände.

§. 10. Bestehen mehrere materielle Atome von gleicher chemischer Beschaffenheit neben einander und in solcher Entfernung von einander, dass die Wirkung der anziehenden Kraft, welche dieselben gegeneinander ausüben, gleich Null gesetzt werden kann, so hat man einen Körper von gasförmigem Zustand. Da die materiellen Atome sich immer, und für jede beliebig gross gedachte Entfernung hin, etwas anziehen, so gilt der hier definirte Zustand nur für ein ideelles Gas.

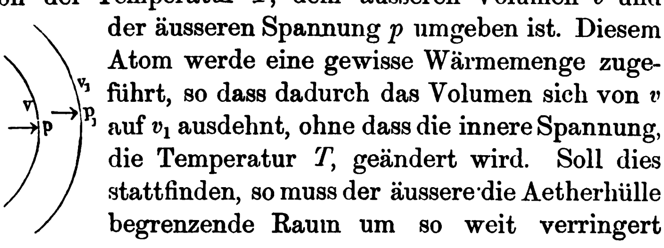
Alle luftförmigen Körper entfernen sich mehr oder weniger von diesem ideellen Gaszustand; unter allen am meisten die Dämpfe, und diese wieder dann besonders, wenn sie sich im gesättigten Zustande befinden.

Da beim ideellen Gaszustand auf jedes Körperatom und auf die umhüllende Wärmeatmosphäre keine andere Kraft einwirkt, als die Kraft des einzelnen Körperatomes, welches den Aether rings um sich herum anzieht und verdichtet: so

theorie des Lichtes folgt aber zur Erklärung der Brechungserscheinungen des Lichtes, dass das Licht in verschiedenen Körpern sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzen muss, und dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in jedem Körper kleiner ist als im leeren Raum. Man nimmt daher auch in der Undulationstheorie des Lichtes schon an, dass der Aether in den Körpern sich in grösserer Verdichtung befände als im leeren Raum: man muss also eine solche an die ponderable Masse geknüpfte Verdichtung des Aethers nach der Undulationstheorie des Lichtes zugeben. Nach der atomistischen Wärmetheorie wird diese Eigenschaft des Aethers daher bloss in ein System gebracht: aber die Wärmetheorie leistet der Undulationstheorie des Lichtes für die Stützen ihrer Grundlage — wie wir glauben — sofort einen Gegendienst. Zur Erklärung für die kleinere Lichtgeschwindigkeit in den Körpern mit grösserer Aetherdichte musste man annehmen, dass die Elasticität des Aethers nicht im gleichen Verhältniss mit der Dichte zunimmt, also unvollkommen sei. Berücksichtigt man dagegen den Einfluss der Molekurlaranziehung, dann wird, trotz der vollkommenen Elasticität des Aethers, die Lichtgeschwindigkeit durch die anziehende Kraft der Körperatome gegen den Aether beeinflusst erscheinen, und zwar im Allgemeinen um so mehr, je näher sich die Körpertheile aneinander befinden. Dieser Satz wird durch die optischen Erscheinungen vollkommen bestätigt, da nach diesen die Lichtgeschwindigkeit im Allgemeinen um so mehr abnimmt, je dichter die Körper sind.

Latente Wärme der Körper.

§. 5. Man denke ein Körperatom, welches mit einer Aetherhülle von der Temperatur T, dem äusseren Volumen v und der äusseren Spannung p umgeben ist. Diesem Atom werde eine gewisse Wärmemenge zugeführt, so dass dadurch das Volumen sich von v auf v_1 ausdehnt, ohne dass die innere Spannung, die Temperatur T, geändert wird. Soll dies stattfinden, so muss der äussere die Aetherhülle begrenzende Raum um so weit verringert



werden, als die Differenz $r_1 - r$ es angiebt. Es muss daher durch die Ausdehnung der Aetherhülle ein äusserer Druck zurückgeschoben werden, der in jedem Zeitmoment der Spannung des Aethers an der Oberfläche gleich sein kann. Ganz allgemein genommen nimmt dieser Druck von p aus nach p_1 hin ab, und, bei permanenten Gasen und isolirten Atomen, geschieht dies, dem §. 3 gemäss, im directen Verhältniss mit der Volumenvergrösserung.

Die Wärmemenge, welche dem Körperatom so zugeführt wird, dient allein zur Vergrösserung des Volumens der Aetherhülle, ohne dass die Spannung in irgend einem Punkte, d. i. ohne dass die Temperatur verändert wird: die so zugeführte Wärmemenge nennt man die „latente Wärme".

Der Entwickelung gemäss ist jedes Körperatom als mit einer beliebig grossen latenten Wärmemenge umgeben anzusehen; denn man kann immer concentrische Kugelflächen denken und die davon begrenzte Wärmemenge als „latente" Wärme, der sonst vorhandenen, in der Aetherhülle des Atomes hinzugefügt oder davon hinweggenommen denken, — und jedes Körperatom kann mit einer beliebig grossen „latenten" Wärmemenge umgeben werden; denn man kann immer Wärme zugeführt denken, welche, ohne Temperaturerhöhung, sich zur Vergrösserung der vorhandenen Aetherhülle des Atomes um dasselbe herum ablagert.

Die latente Wärmemenge muss durch das Product aus Spannung und Volumen messbar sein, denn die Spannung ist der Dichte des Aethers proportional zu setzen, weil der Aether vollkommen elastisch ist. Bezeichnet daher y eine Spannung zwischen p und p_1, und dx das Volumen eines Aetheratomes von dieser Spannung, so ist die unendlich kleine Wärmemenge eines Aetheratomes

$$= y \, . \, dx.$$

Befinden sich n Atome in demselben Abstand, so ist die unendlich kleine Wärmemenge aller dieser Aetheratome von der Spannung y:

$$= n y d x.$$

Es bezeichnet aber $n dx$ ein unendlich kleines Volumen, nämlich eine Kugelschale, welche die unendlich kleine Dicke von dx hat. Wird dies Volumen $(n dx) = dv$ gesetzt, so erhält

man die unendlich kleine Wärmemenge, welche bei derselben Spannung y das Volumen dv füllt:

$$= y\,dv,$$

daher ist die latente Wärmemenge des Raumes $v_1 - v$:

$$= \int_v^{v_1} y\,dv;$$

y ist im Allgemeinen eine Spannung, welche mit dem Abstande vom Anziehungsmittelpunkt des Körperatomes veränderlich ist. Für ein isolirtes Körperatom, und ebenso für die ideellen Gase, ist, gemäss §. 3, Gleichung 1) und 2),

$$y = \frac{T\ Const.}{v};$$

darum lässt sich das Integral für diesen Fall nehmen.

Wird der vorstehende Werth eingesetzt, so geht das Integral über in:

$$T\ Const. \int_v^{v_1} \frac{dv}{v}.$$

Man erhält daher die latente Wärme

$$= T\ Const.\ l \cdot \frac{v_1}{v};$$

(während l einen *log. nat.* bezeichnet).

Abnahme der Aetherspannungen.

§. 6. Nach der früheren Entwickelung ist die anziehende und auf Verdichtung des Aethers wirkende Kraft als unabhängig von der Masse des Körperatomes anzusehen. Es lässt sich jedoch, in Uebereinstimmung mit den Erscheinungen bei der Anziehung der materiellen Körper, darthun, dass die Verdichtung des Aethers mit der dritten Potenz der Entfernung vom Anziehungsmittelpunkt sich ändern muss, während die anziehende und verdichtende Kraft selbst mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt: wenn man annimmt, dass die Aetheratome immer dasselbe Volum einnehmen, ihre Dichte mag so verschieden sein, wie man es nur annehmen will.

Denn bezeichnet p die Spannung eines Aetheratomes im

wie bei einem Hebel — stattfinden, der Körper wird dadurch gelockert, und so wird die Ausdehnung bewirkt. Denkt man soviel Wärme zugeführt, dass die freie Spannung der Aetheratome an der Grenze der Wärmehüllen zweier benachbarter Körperatome der Cohäsion das Gleichgewicht halten kann, so fängt der Körper an zu schmelzen. Weil die Atome der festen Körper im Allgemeinen beim Schmelzen weiter von einander entfernt werden, und weil die Atome der Flüssigkeiten ganz mit einer Aetherhülle umgeben sind, so ist, ganz allgemein genommen, Wärme nöthig, die beim Schmelzen latent wird.

Wegen der geringen Entfernung, in welcher sich die benachbarten Atome der festen Körper von einander befinden, haben die Aetheratome in den Zwischenräumen eine grosse Dichtigkeit und Spannung. Denkt man daher einen festen Körper durch einen äusseren Druck zusammengepresst, so muss, selbst bei sehr geringer Volumenverminderung, Aether von grosser Spannung und Dichte frei werden. Im Allgemeinen muss um so mehr Wärme frei werden, je dichter und härter die Körper sind. Versuche, die man beim Reiben verschiedener Körper gegeneinander angestellt hat, bestätigen diesen Satz.

§. 11

Wenn ein Körper gegen einen anderen gerieben wird, dann wird er dadurch einem grösseren äusseren Druck ausgesetzt, als der Druck ist, unter welchen sich die Atome in Folge der Cohäsion allein befinden. In Folge dessen muss Wärme aus den Zwischenräumen der ponderablen Atome frei werden. Es ist für die beim Reiben frei werdende Wärme jedenfalls auch noch zu berücksichtigen, dass zwischen den aneinander geriebenen Körpern Luft befindlich ist, welche durch das Zusammenpressen Wärme frei werden lässt, und dass beim Reiben der festen Körper einzelne Theilchen losgerissen werden, welche, wie erwähnt, mit einer Wärmehülle von grosser Aetherdichte umgeben sind, so, dass auch dadurch Wärme frei werden wird.

Alle Reibung besteht darin, gewisse Widerstände gegen die Bewegung zurückzuschieben, sie wird gemessen nach dem

Product aus Druck und Weg, um welchen der Reibungswiderstand zurückzuschieben ist. Die Reibung wächst mit dem Druck, — die freiwerdende Wärme muss mit dem Drucke zunehmen: hieraus kann man schliessen, dass die entwickelte Wärme zu der auf Reibung verwandten Arbeit in einem bestimmten einfachen Verhältniss stehen muss.

Bei vielfachen Versuchen hat man dies bestätigt gefunden.

Versuchsresultate. Alle Körper werden durch Druck und Stoss erwärmt. Der erste Stoss wirkt stets am kräftigsten für die Wärmeentwickelung. Die Körper erwärmen sich nicht mehr, sobald sie eine solche Dichte erlangt haben, dass die ferneren Stösse keine weitere Verdichtung hervorbringen.

Alle festen Körper werden durchs Benetzen wärmer (Pouillet), weil beim Benetzen die Flüssigkeit in die Zwischenräume eindringt und die Wärme verdrängt. Eis enthält noch Wärme. Zwei gegeneinander geriebene Eisstücke müssen daher Wärme entwickeln, — sie können nach Davy dadurch zum Schmelzen gebracht werden.

Aenderung der Wärme, und Arbeiten, die dabei verrichtet werden.

§. 12. Man denke ein körperliches Atom, welches mit einer Wärmeatmosphäre umgeben ist; dann wird die grösste Spannung des Aethers an der Oberfläche des ponderablen Kernes, und die kleinste Spannung an der Oberfläche der Wärmehülle stattfinden. Beide Spannungen sind messbar, die innere und grösste Spannung durch Thermometer, und die äussere und kleinste Spannung durch Manometer. Die Wärmemenge, welche das körperliche Atom umgiebt, lässt sich nun ebenfalls auf zweierlei Art messen: durch das Product aus der Temperatur und der specifischen Wärme; oder, wenn man die Temperatur als abhängig von der äusseren Spannung ansieht, direct durch ein Integral von der Form

$$\int_{v}^{v} p\,dv,$$

Die latent werdende Wärme kann grösser sein, als die
ei der Ausdehnung geleistete Arbeit, wenn man die äusseren
Viderstände, welche allein schon durch die zurückstossende
Kraft der Aetheratome zurückgeschoben werden könnten, durch
nwendung einer anderen Kraft zurückschiebt. Die wirklich
eleistete Arbeit ist daher nicht immer ein Maass für die
tent werdende Wärmemenge, sondern, die erstere mag so
oss sein, wie man es annehmen will, es wird immer die-
lbe Wärmemenge gebunden, wenn ein Körperatom aus dem-
lben Anfangszustand in denselben Endzustand übergeht.

Specifische Wärme der Körper.

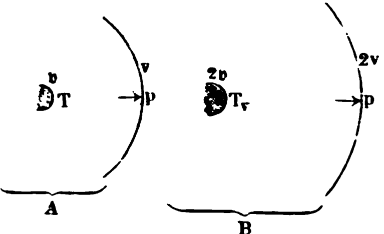
§. 8. Wenn einem Körperatom Wärme zugeführt wird, so las-
en sich die Veränderungen, welche dadurch hervorgebracht
werden, immer auf folgende drei einfache Fälle zurückführen:

1. Die Temperatur des Körpers bleibt constant und Volumen und Spannung der Aetherhülle ändern sich. Die so verbrauchte Wärmemenge nennt man die latente Wärme.
2. Die Spannung der Aetherhülle des Körpers bleibt constant und die Temperatur und das Volumen ändern sich. Die so verbrauchte Wärmemenge nennt man die specifische Wärme für constanten Druck, wenn dabei eine Temperaturerhöhung von 1 Grad stattfindet.
3. Das Volumen der Aetherhülle des Körpers bleibt constant und die Temperatur und die Spannung ändern sich. Die so verbrauchte Wärmemenge nennt man die specifische Wärme bei constantem Volumen, wenn dabei eine Temperaturerhöhung von 1 Grad stattfindet.

Da in dem vorigen Paragraphen die latente Wärme eines
Körperatomes bestimmt worden ist, so soll jetzt die specifische
Wärme eines isolirten Körperatomes näher in Betracht ge-
zogen werden.

Man denke sich zwei mit Aetherhüllen umgebene Körper-
atome, A und B, von gleicher äusserer Spannung p. Die

Volume der ponderablen Kerne seien $\mathfrak{v}$ und $2\mathfrak{v}$, die Temperaturen T und T_v.



Man hat nach §. 3

für A:
$$p = \frac{T_{\mathfrak{v}}}{v}$$
für B:
$$p = \frac{T_v\, 2\mathfrak{v}}{2v}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:
$$T = T_v,$$
d. h. die Atome haben eine gleiche Temperatur.

Man erhält gemäss der Entwickelung des §. 6,

die Wärmemengen:

für A:
$$= \int_v^{\mathfrak{v}} p\, d v$$
für B:
$$= \int_{2v}^{2\mathfrak{v}} p\, d(2v),$$

oder mit Rücksicht darauf, dass
$$p = \frac{T\mathfrak{v}}{v} \qquad p = \frac{T\, 2\mathfrak{v}}{2v} \text{ ist,}$$

die Wärmemengen:

für A:
$$= T\mathfrak{v} \int_v^{\mathfrak{v}} \frac{dv}{v}$$
$$= T\mathfrak{v}\; l \frac{\mathfrak{v}}{v}$$
für B:
$$= T 2\mathfrak{v} \int_{2v}^{2\mathfrak{v}} \frac{d(2v)}{2v}$$
$$= T 2\mathfrak{v}\; l \frac{2\mathfrak{v}}{2v}.$$

Man erkennt aus den beiden gegenüberstehenden Werthen, dass der letzte Ausdruck doppelt so gross ist, als der erstere.

Zwei Körperatome von A würden daher genau dieselbe Wärmemenge enthalten, als ein Körperatom von B. Zwei Körperatome von A nehmen aber, in Folge ihrer Wärmehüllen, bei derselben Temperatur denselben Raum ein, welchen das Atom von der Zusammensetzung B einnimmt. Dar-

Punkte des Volumens und um unendlich wenig kleiner als die äussere Spannung des Körpers annimmt, dann ist die äussere Arbeit, welche während der unendlich kleinen Volumenerweiterung dv geleistet wird,

$$= p\,dv,$$

während p die messbare äussere Spannung bedeutet, welche während der Ausdehnung zu überwinden ist.

Je nach den Aggregatzuständen steht die äussere Arbeit zu der überhaupt geleisteten Arbeit in einem bestimmten Verhältniss. Bei der Ausdehnung der festen Körper ist die innere Arbeit gross und die äussere Arbeit klein, bei den permanenten Gasen ist die innere Arbeit klein — fast gleich Null — und die äussere Arbeit gross, und bei den gesättigten Dämpfen scheint die innere Arbeit mit der äusseren ziemlich gleich zu sein.

Leitung und Strahlung.

§. 14. Was die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung und durch Strahlung anbetrifft, so lässt sich die Verschiedenartigkeit der Geschwindigkeiten und der Einfluss der Aggregatzustände in folgender Weise erklären.

Nach dieser Theorie bestehen die elastischen Flüssigkeiten aus einer Anzahl Körperatome, welche mit einer Wärmehülle umgeben sind. Die Körperatome befinden sich in solcher Entfernung von einander, dass die anziehende Kraft, welche dieselben aufeinander ausüben, als gering anzusehen, und für die permanenten Gase, unter den gewöhnlichen Umständen, als gleich Null zu bezeichnen ist. Für den Zustand des Gleichgewichtes ist dann der Druck, welchen diese Gase ausüben, für gleiche Abstände, von der Oberfläche der ponderablen Kerne aus gerechnet, gleich, und die Spannung, welche an der Oberfläche der Wärmehülle jedes Atomes herrscht, muss ebenfalls gleich sein, d. h. der Druck, welchen das Gas gegen gleiche Flächentheile der einschliessenden Wandungen des Gasbehälters ausübt, muss eine constante Grösse sein.

Denkt man einem Atom eines solchen Gases von irgend einer Seite aus Wärme zugeführt, so wird dadurch die Spannung an der Oberfläche der Aetherhülle grösser werden, und

denkt man die Wärme dadurch zugeführt, dass man das erste Atom mit einem anderen von grösserer Temperatur in Berührung bringt, so wird das Atom, welches eine geringere Temperatur besitzt, seine Wärmehülle mit derjenigen des wärmeren Körperatomes ins Gleichgewicht zu setzen suchen: es wird daher Wärme aufnehmen, in Folge dessen werden seine Temperatur und seine äussere Spannung zunehmen.

Da sich jedes einzelne Gasatom von anderen umgeben findet, so wird es sich auch mit diesen ins Gleichgewicht zu setzen suchen. Es wird daher die anderen und zunächst die benachbarten Atome zusammenpressen, so dass dadurch die Temperatur derselben wächst, und zugleich wird es einen Theil der aufgenommenen Wärme an die benachbarten Atome abgeben, so lange, bis die Aethervolume, die Spannungen an der Oberfläche der Aetherhüllen und die Temperaturen in allen Theilen des Gases gleich sind. Die Temperatur des Gases muss daher steigen und, von dem ersten Atom aus, sich nach allen Richtungen hin mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Wenn in dieser Weise die Temperatur eines Körpers erhöht und die Wärme dabei zu gleicher Zeit in der angegebenen Weise fortgepflanzt wird, so nennt man den Prozess „Wärmeleitung“.

Da die Aetherhüllen der einzelnen ponderablen Kerne eines Gases sich berühren, und mit gleichen Spannungen sich an der Oberfläche gegenseitig abstossen, so kann man, bei der Geringfügigkeit der Volume der ponderablen Masse, das ganze Gasvolumen als im Wesentlichen aus Aetheratomen bestehend ansehen, und darf nur annehmen, dass diese sich um die einzelnen Körperatome so herum gruppiren, dass ihre Spannungen mit der Entfernung abnehmen, so wie es früher angegeben worden ist. Wegen der Grundeigenschaft des Aethers — in Folge seiner vollkommnen Elasticität — wird aber, sobald die Spannung irgend eines Punktes der Aetherhülle eines Körperatomes vergrössert wird, eine Mittheilung dieser Spannungszunahme an andere Aetheratome sofort erfolgen, und zwar hauptsächlich über die Aetheratome, welche selbst eine geringere Spannung besitzen. Der Aether wird daher für sich in Bewegung gerathen können, ohne dass die Bewegungsrichtung allein nach den Körperatomen hin ge-

itet oder von diesen Atomen allein geregelt wird. Eine lche Bewegung des Aethers wird an der Oberfläche der etherhüllen der einzelnen Gasatome am stärksten hervoreten, weil die dort befindlichen Aethertheile in ihren Bewengungen von den ponderablen Kernen am unabhängigsten sind. urch eine solche Bewegung des Aethers wird daher die Spanng (die Wärme) von irgend einem Punkte aus fortgepflanzt erden können, ohne dass die Temperatur der einzelnen Theile s Gases dadurch geändert wird. Diese Art der Wärmefortlanzung nennt man „Wärmestrahlung".

Erfolgt das Eindringen der äusseren Wärme, also der oss zur Verdichtung des zuerst getroffenen Aetheratomes, einer gegebenen Richtung, so wird, den Gesetzen gemäss, elche für die Bewegung elastischer Körper gültig sind, die ärme hauptsächlich in dieser Richtung fortgepflanzt. Je her die Temperatur der eindringenden Wärme ist, desto tensiver wird der Stoss sein, und desto unabhängiger wird e Fortpflanzung in dem Aether allein vor sich gehen: die rtpflanzung durch Strahlung muss daher um so leichter ergen, je grösser die Temperaturdifferenz ist, welche zwischen r fortgepflanzten Wärme und der Wärme des fortpflanzenn Mittels nachgewiesen werden kann. Die Erfahrungen stätigen die Richtigkeit dieses Satzes.

Nothwendigerweise wird ein Körper, welcher die Wärme hlecht leitet, dieselbe gut durchlassen, und umgekehrt. othwendigerweise müssen die Gase Wärmestrahlen am Been fortpflanzen, denn diese Fortpflanzung beruht auf einer öglichst grossen Unabhängigkeit der einzelnen Aether- und örperatome, und die Gase müssen die Wärme am schlechteen fortleiten, weil dies auf demselben Grunde beruht. Beide genschaften werden aber um so charakteristischer hervoreten, je mehr sich die Gase dem ideellen Gaszustande hern.

Bei den festen und flüssigen Körpern stehen die Aetherome viel mehr unter der Einwirkung der anziehenden äfte der Körperatome, die Aetherhüllen sind kleiner, und e freie Bewegung der einzelnen Atome erscheint dadurch deutend erschwert. Die freie Fortpflanzung der strahlen-

den Wärme muss daher bei diesen Körpern in geringerem Grade vor sich gehen, als bei den gasförmigeu Körpern.

Das Mariotte'sche Gesetz.

§. 15. Dieser Hypothese gemäss muss man annehmen, dass bei den Gasen die anziehenden Kräfte der materiellen Theile nur eine sehr kleine Wirkung ausüben, und dass daher der Druck, welchen man anwenden müsste, um irgend ein Theilchen der Gasmasse in einer der Molekularanziehung entgegengesetzten Richtung fortzuschieben, wegen der Geringfügigkeit der letzteren, sehr klein, und bei den permanenten Gasen als unendlich klein angenommen werden kann. Die Spannung, mit welcher die Aetherhüllen der einzelnen Atome gegeneinander wirken, wird daher durch die Molekularanziehung nicht vermindert, und da diese Spannung durch keine inneren Widerstände aufgehoben wird, so wird sie nach Aussen hin, gegen die einschliessenden Wandungen, wirksam sein.

Die wesentlichsten Gesetze der vollkommen gasförmigen Körper werden sich aus dieser Hypothese über das Wesen der Wärme ableiten lassen, denn die wesentlichsten physikalischen Eigenschaften der Gase sind durch die Wärme bedingt.

Eine der wesentlichsten Eigenschaften aller vollkommen gasförmigen Körper ist aber durch das Mariotte'sche Gesetz bestimmt, nach welchem die Spannungen einer Gasart, bei constanter Temperatur, zum Volumen im umgekehrten Verhältniss stehen.

Den vorstehenden Entwickelungen gemäss erhält man Folgendes. Bezeichnet v das Aethervolumen, p die Spannung an der Oberfläche desselben, $\mathfrak{v}$ das Volumen des unendlich kleinen ponderablen Kernes und T die Aetherspannung an der Oberfläche desselben (die Temperatur) für ein einzelnes Gasatom, und denkt man m solcher Gasatome in einen Raum vom Volumen V eingeschlossen: dann wird jeder Punkt der Begrenzungsfläche des Raumes einen Druck gleich der Spannung p erleiden.

Bezeichnet P den Druck gegen eine Fläche von dem Inhalt O, so hat man:

$$\frac{P}{O} = p.$$

Nach §. 3 ist $$p = \frac{T\mathfrak{v}}{v};$$

daher erhält man aus beiden Gleichungen:

$$Pv = T\mathfrak{v}\,O.$$

Wird diese Gleichung mit m multiplicirt, und setzt man

$$V = mv,$$

so entsteht

$$PV = Tm\mathfrak{v}\,O.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist aber für dieselbe Gasmenge m, für dieselbe Temperatur T, wenn man den Druck auf dieselbe Fläche O nimmt, constant. Daher hat man für einen anderen Fall, wenn P_1 den Druck und V_1 das Volumen mit Bezug auf die vorhin erwähnten Constanten bezeichnet:

$$P_1 V_1 = Tm\mathfrak{v}\,O.$$

Aus den beiden vorstehenden Gleichungen folgt aber

$$PV = P_1 V_1,$$

oder

$$P : P_1 = V_1 : V,$$

und das ist das Mariotte'sche Gesetz in der hier angeführten Form.

Das Gay-Lussac'sche Gesetz.

§. 16. Für ein Gasatom von der äusseren Spannung p, dem Aethervolumen v, der Temperatur T und dem Massenvolumen $\mathfrak{v}$ hat man

$$p = \frac{T\mathfrak{v}}{v}.$$

Denkt man dem Gasatom soviel Wärme zugeführt, dass das Volumen von v auf v_1 und die Temperatur von T auf T_1 wächst, während die äussere Spannung p constant bleibt, so erhält man

$$p = \frac{T_1\mathfrak{v}}{v_1}.$$

Aus beiden vorstehenden Gleichungen folgt

$$\frac{v}{v_1} = \frac{T}{T_1}.$$

Denkt man ein Gasvolumen, welches m körperliche Gasatome enthält, und multiplicirt man Zähler und Nenner des Bruchs $\frac{v}{v_1}$ mit m, setzt V statt mv, und V_1 statt mv_1; so erhält man aus der vorstehenden Gleichung:

$$\frac{V}{V_1} = \frac{T}{T_1},$$

d. h. die Volume einer Gasmenge stehen bei demselben Druck in demselben Verhältniss wie die Temperaturen. Schreibt man die vorstehende Gleichung um in

$$\frac{V - V_1}{V_1} = \frac{T - T_1}{T_1};$$

dann bezeichnet $V - V_1$ die Volumenzunahme und $T - T_1$ die Temperaturzunahme für dieselbe Gasmenge, unter demselben Druck für die Anfangspunkte V_1 und T_1 gerechnet.

Es ist nach der Zusammensetzung der vorstehenden Gleichung offenbar gleichgültig, welches Volumen man für die Ausdehnung als Anfangspunkt rechnet, und deshalb ist es auch gleichgültig, welche Temperatur man für die Erwärmung als Anfangspunkt rechnet; jedesmal müssen aber V_1 und T_1 zusammengehörige Werthe bezeichnen.

Man nennt 1 Grad Celsius die Temperaturerhöhung (Spannungsvermehrung an der Oberfläche des ponderablen Kernes), welche nöthig ist, damit ein Gasvolumen bei constanter äusserer Spannung und bei der Temperatur des eben schmelzenden Eises sich um den $\frac{1}{272,85}$sten Theil ausdehnt.

Die Temperatur des eben schmelzenden Eises heist der Null- oder Gefrierpunkt. Wird diese Temperatur mit T_0 bezeichnet, und ist V_0 das zugehörige Gasvolumen, so hat man nach der letzten Gleichung:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{T - T_0}{T_0}.$$

Für einen Temperaturgrad nach Celsius ist

$$\left.\begin{array}{l} V - V_0 = \frac{1}{272,85} V_0 \\ T - T_0 = 1 \end{array}\right\} \text{daher } T_0 = 272,85.$$

Für einen Temperaturgrad nach Réaumur ist

$$\left.\begin{array}{l} V - V_0 = \frac{1}{218,28} V_0 \\ T - T_0 = 1 \end{array}\right\} \text{ daher } T_0 = 218,28 \text{ u. s. w.}$$

In der Folge werden die Temperaturintervalle immer ıch der Celsius'schen Skale gezählt werden.

Die Temperaturen, welche vom Gefrierpunkt an gezählt ıd, werden mit $t, t_1, \ldots$ bezeichnet, und zur Unterscheidung ərden die Temperaturen $T, T_1, \ldots$, welche den ersteren tsprechen, die absoluten Temperaturen genannt werden.

Aus dem Vorstehenden folgt:

$$T = T_0 + t,$$

er

$$T = 272,85 + t.$$

Wird diese Gleichung differentiirt, so erhält man

$$dT = dt.$$

Wir werden daher in der Folge ohne Weiteres statt T, dt setzen können, und umgekehrt.

Weil 272,85 von 273 nur sehr wenig verschieden ist, so ərden wir, der Einfachheit halber und indem wir dem Beiiel anderer Schriftsteller hierbei folgen, statt der ersteren ıhl in den folgenden Capiteln immer die letztere setzen; so annehmen, dass der absolute Nullpunkt 273 Grad unter ım Gefrierpunkt des Wassers liegt.

Setzt man in die Gleichung

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

$$T = 272,85 + t, \text{ und } T_0 = 272,85,$$

) erhält man:

$$V = \left(\frac{272,85 + t}{272,85}\right) V_0$$

$$V = (1 + 0,003665\, t)\, V_0.$$

ies ist das Gay-Lussac'sche Gesetz.

Den Werth $\frac{1}{272,85} = 0,003665$ hat man den Ausdehnungsɔëfficienten der Gase genannt.

Abweichungen vom Gay-Lussac'schen Gesetz.

Die zuletzt entwickelte Gleichung kann nur dann statt- §. 17.

finden, wenn die Voraussetzungen zutreffen, welche bei der Entwickelung dieser Gleichung gemacht worden sind. Das Gay-Lussac'sche Gesetz hat daher nur für die Körper Gültigkeit, welche ihrer molekularen Zusammensetzung nach die Bedingungen erfüllen, welche für die Ableitung dieses Satzes nothwendig waren. Diese Bedingungen sind: 1. dass die Spannung des Aethers in der Hülle jedes Moleküles mit der dritten Potenz der Entfernung von dem ponderablen Kerne aus abnimmt, und 2. dass die Molekularanziehung der einzelnen Körperatome gegen einander gleich Null gesetzt werden kann.

Es ist bekannt, dass nur die permanenten Gase — und selbst diese nicht vollständig — der Bedingung 2. Genüge leisten; alle anderen Gase und Dämpfe werden daher, bei der Ausdehnung unter constantem Druck, von der Regel, welche das Gay-Lussac'sche Gesetz angiebt, abweichen. Diese Abweichungen sind durch Regnault's Versuche für einige condensirbare Gase längst constatirt; es kommt daher nur noch darauf an, die Richtung zu bestimmen, nach welcher sie, in Verfolgung der Grundsätze dieser Theorie, abweichen müssen.

Da man über die Abnahme der Aetherspannung in der Umhüllung eines ponderablen Kernes ausser dem im §. 3 Angeführten durchaus nichts weiter kennt, so soll vorläufig angenommen werden, dass die Vertheilung des Aethers auch bei einem nicht permanenten Gase dieser Regel unterworfen sei. Durch diese Annahme machen wir uns zugleich von den Abweichungen unabhängig, welche das Gay-Lussac'sche Gesetz dadurch erleiden würde, dass der unter 1. vorhin angeführten Bedingung nicht Genüge geleistet wäre; es lässt sich dann zugleich der Einfluss, welcher aus einer merkbaren Molekularanziehung resultirt, deutlicher erkennen. Gesetzt, die Aetherspannung an der äusseren Oberfläche der Aetherhülle zweier benachbarten Atome eines condensirbaren Gases sei P, das Volumen v, die Temperatur T, das Volumen des ponderablen Kernes $\mathfrak{v}$; dann lässt sich P in zwei Theile $p + p_1$ zerlegt denken, so dass p die frei nach Aussen wirkende Expansivkraft, und p_1 die Spannung bezeichnet, welche der

Molekularanziehung das Gleichgewicht hält, und, in Folge davon, für die Wirkung nach Aussen hin verloren geht.

Man hat daher:

$$P = p + p_1.$$

In Folge der vorhin bezeichneten Annahme über die Aethervertheilung hat man, gemäss §. 3:

$$Pv = T\mathfrak{v};$$

oder

$$(p + p_1)\, v = T\mathfrak{v}.$$

Man kann die an der Oberfläche des ponderablen Kernes $\mathfrak{v}$ herrschende Aetherspannung (die Temperatur) T nun allemal in zwei Theile $(\tau + \tau_1)$ zerlegt denken, so dass τ allein p, und dass τ_1 der durch die Molekularanziehung verloren gehenden Spannung p_1 entspricht.

Setzt man daher

$$T = \tau + \tau_1$$

in die vorige Gleichung, so erhält man, mit Rücksicht auf die eben gegebene Auseinandersetzung, die beiden Gleichungen:

$$p\,v = \tau\,\mathfrak{v} \text{ und } p_1\,v = \tau_1\,\mathfrak{v}.$$

Die erste dieser Gleichungen kann man nun ebenso behandeln, wie die erste Gleichung des vorigen Paragraphen. Man wird dann, ähnlich wie dort, erhalten:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0},$$

dies ist eine Gleichung, die von der früheren nur darin verschieden ist, dass sie statt der absoluten Temperaturen T und T_0 kleinere Werthe dafür, τ und τ_0, enthält.

Insofern die Temperaturdifferenz $\tau - \tau_0$ am Thermometer abgelesen wird, kann man dafür $T - T_0$ setzen, und für eine Temperaturerhöhung um 1 Grad ist $\tau - \tau_0 = 1$. Dann bleibt der Quotient $\frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$ nur noch vom Nenner abhängig. Der Nenner τ_0 ist aber immer kleiner als T_0; folglich ist der Quotient $\frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} > \frac{T - T_0}{T_0}$. Aus diesem Quotienten finden wir aber den Ausdehnungscoëfficienten $= \frac{1}{\tau_0}$.

Derselbe ist daher grösser als $\frac{1}{T_0}$, oder grösser als $\frac{1}{272,85}$ $= 0,003665$. Dieser Umstand aber ist es, der durch Regnault's*) Versuche, unter anderen bei der Kohlensäure, schon bestimmt worden ist.

---

*) Dr. W. Schmidt findet bei seinen Untersuchungen mit Kochsalz- und Salpeterlösungen, Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 252, dass, trotzdem die festen Körper einen weit geringeren Ausdehnungscoëfficienten haben, als das Wasser, doch die Lösungen durchgängig eine stärkere Ausdehnung als das Wasser erfahren. Der Grund dafür ist ebenfalls in dem Einfluss der stärkeren Molekularanziehung der Theile der Lösung zu suchen, und fällt mit der vorhin angegebenen Darstellung über die Abweichungen vom Gay-Lussac'schen Gesetz zusammen.

Zweites Capitel.

Von den permanenten Gasen.

Hauptgleichungen der Theorie.

Es mag für die Folge immer für die Gewichtseinheit, für 1 Kilogramm, eines Körpers: §. 18.

v das Volumen,

T die absolute Temperatur nach Celsius,

p den Druck für 1 Quadratmeter an der Oberfläche

bezeichnen. Der Druck p wirkt nun entweder ganz nach Aussen und ist dann durch Manometer messbar, oder er wirkt nur theilweise nach Aussen und wird zum Theil durch die Molekularanziehung der kleinsten Körpertheilchen aufgehoben.

Nach den früheren Entwickelungen ist die Wärmemenge Q, welche der Körper besitzt, von dem Volumen v und von der Spannung p abhängig; während die Spannung p selbst von der Temperatur T, d. i. von der inneren Spannung an den ponderablen Kernen, abhängig erscheint, welche innere Spannung, nach irgend einer Function des Volumens v, bis auf p abnimmt.

Man gewinnt daher die beiden Gleichungen:

$$\text{I.} \quad Q = F_{(v,\,p)}, \text{ und}$$

$$\text{II.} \quad T = p f_{(v)}.$$

Aendert man nun die Wärme um die unendlich kleine Menge dQ, während das Volumen sich um dv und der Druck um dp ändert, so erhält man die Gleichung:

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dp}\right) dp + \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv.$$

Setzt man die partiellen Differentiale

$$\left(\frac{dQ}{dp}\right) = X \text{ und } \left(\frac{dQ}{dv}\right) = Y,$$

so erhält man:

$$dQ = Xdp + Ydv. \quad \dots\dots\dots \quad (1)$$

Wenn man dem Körper die unendlich kleine Wärmemenge dQ zuführt, dann wird die Wirkung derselben darin bestehen, dass sich entweder die Temperatur des Körpers ändert, oder der Körper dehnt sich aus und die zugeführte Wärme wird latent, oder es findet Beides statt.

Im Allgemeinen kann man daher dQ in zwei Theile zerlegt denken, von denen der eine dU auf Erhöhung der Temperatur allein wirkt, während der andere Theil der Wärme, bei der Volumenerweiterung um dv, in dem so entstehenden leeren Raum sich ablagert und latent wird.

Die Spannung der Wärme, welche sich in dem Raum dv lagert, kann man für diesen unendlich kleinen Raum als gleich annehmen und daher gleich p setzen.

Die latent werdende Wärme ist daher:

$= p\,dv$ Meterkilogramme, oder

$= A\,p\,dv$ Wärmeeinheiten (Calorien).

Man erhält daher:

$$dQ = dU + Apdv,$$

und daraus, mit Rücksicht auf (1):

$$dU + Apdv = Xdp + Ydv,$$

oder

$$dU = Xdp + (Y - Ap)\,dv. \quad \dots\dots \quad (2)$$

Weil diese Gleichung ein vollständiges Differential ist, darum findet noch die Gleichung statt:

$$\frac{dX}{dv} = \frac{d(Y - Ap)}{dp}.$$

Hieraus folgt:

$$A = \frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} \quad \dots\dots\dots \quad (3)$$

Diese Gleichung ist von derselben Form als die erste lauptgleichung „der mechanischen Wärmetheorie", wie sie ıerst von Clausius aufgestellt worden ist, sie hat aber, un-ren Grundanschauungen gemäss, hier eine andere Bedeutung.

Princip der Expansionswirkung.

§. 19. Wenn ein Körper sich ausdehnt, ohne dass ihm von Aus-n Wärme zugeführt oder entzogen wird, so nimmt seine emperatur und seine Spannung in allen Theilen seines Volu-ens ab. Während der Ausdehnung selbst kann der Körper ıen äusseren Druck, der in allen Punkten seiner äusseren ıannung gleich ist, zurückschieben. Der Körper wird also eine wisse Arbeit verrichten, während eine gewisse Wärmemenge tent wird.

Die Wärmemenge des Körpers sei Q, die ursprüngliche emperatur sei T. Es soll die (äussere und innere) Arbeit stimmt werden, welche der Körper leistet, während durch e Ausdehnung die Temperatur von T auf T_1 sinkt.

Wenn das ursprüngliche Volumen v die Wärmemenge Q sst, so wird, nach der Ausdehnung um dv, in dem Vo-men v nur noch eine kleinere Wärmemenge Q_1 vorhanden in, während $Q - Q_1$ die Wärmemenge bezeichnet, welche i der unendlich kleinen Erweiterung des Volumens um dv tent geworden ist.

Aus dem Grundprincip über das Wesen der Wärme er-nnt man, dass die geleistete Arbeit der Wärmemenge gleich t, welche in dem unendlich kleinen Volumen dv enthalten . Nach §. 5 ist die Wärmemenge, welche zwischen zwei rschiedenen Volumen $\mathfrak{v}$ und v eingeschlossen ist

$$= \int_{v}^{\mathfrak{v}} p\, dv.$$

Nimmt man nun für $\mathfrak{v}$ das Volumen der ponderablen rne, und für v das Gesammtvolumen des Körpers, so erhält ın die überhaupt vorhandene Wärme:

$$Q = \int_v^{v'} p\,d\,v.$$

Da $$T = p\,f_{(v)},$$

so entsteht: $$Q = \int_v^{v'} T \cdot \frac{d\,v}{f_{(v)}}.$$

Da sich in dieser Weise nur die latente Wärme berechnen lässt, so müssen wir alle Wärme als latente ansehen, und das darf man für den Fall, dass man T als eine Constante behandelt. Man erhält dann:

$$Q = T \int_v^{v'} \frac{d\,v}{f_{(v)}}.$$

Bestimmt man genau ebenso die Wärmemenge Q_1, welche in demselben Volumen v noch vorhanden ist, während die Temperatur auf T_1 abgenommen hat, so erhält man offenbar:

$$Q_1 = T_1 \int_v^{v'} \frac{d\,v}{f_{(v)}}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Da nun die geleistete Arbeit gleich der unendlich kleinen Wärmemenge $Q - Q_1$ ist, welche bei der Erweiterung des Volumens um $d\,v$ für dies Volumen nothwendig war, so erhält man, wenn man aus der letzten Gleichung für Q_1 den Werth entnimmt, die Arbeit:

$$= \frac{Q}{T}(T - T_1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Da in diesem Falle die Temperaturänderung bei der Ausdehnung um das unendlich kleine Volumen $d\,v$ nur unendlich klein sein kann, so kann man $T - T_1 = d\,T$ setzen, und erhält daher die unendlich kleine Arbeit:

$$= Q\,\frac{d\,T}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Man erkennt aus der ersten dieser beiden Gleichungen, dass die geleistete Arbeit zu der Wärmemenge Q, welche von

em ursprünglichen Temperaturzustande T in den T_1 über-
eführt wird, in einem ganz bestimmten Verhältniss steht.

In der Form (4) wurde die Gleichung zuerst von Ran-
:ine gegeben, obgleich die Bedeutung der Werthe bei ihm
ine ganz andere ist. Seinem Wesen nach entspricht diese
Entwickelung dem von Carnot (1824) zuerst aufgestellten
'undamentalsatz der Wärmetheorie:

> „dass einer Wärmemenge, welche aus einem Körper von höherer Temperatur zu einem anderen Körper von niederer Temperatur übergeht, eine gewisse Arbeit äquivalent sei, wenn in dem Zustande des vermittelnden Körpers keine bleibenden Veränderungen eintreten. Einen unumstösslichen Grundsatz soll man, nach Carnot, dabei annehmen, nämlich: „dass die Quantität der überhaupt vorhandenen Wärme eine unveränderliche Grösse sei."

Dieser Satz wurde zuerst von Carnot erwiesen, indem
r einen geschickt ausgedachten Prozess mit mehreren Kör-
ern vollzog, so, dass am Ende desselben eine bestimmte
Värmemenge Q von der Temperatur T in eine niedere Tem-
eratur T_1 übergeführt worden war. Der von Carnot er-
onnene Prozess wurde noch öfter, und sehr geschickt von
'lapeyron*), später von Clausius und Anderen benutzt. Der
etztere veränderte den vorstehenden Grundsatz darin, dass er
en letzten Theil desselben als unrichtig verwarf, also die
Quantität der vorhandenen Wärme als veränderlich
nnahm, und die bei der Arbeit latent werdende Wärme als
berhaupt verschwundene, „in Arbeit umgesetzte Wärme,"
ezeichnete und behandelte.

'on den permanenten Gasen, insbesondere von der atmosphärischen Luft.

§. 20. Die permanenten Gase das sind solche, die unter allen
'mständen luftförmig bleiben, bei denen also der Einfluss der
[olekularanziehung gleich Null zu sein scheint. Man kennt

---

*) Pogg. Annal. Bd. LIX.

bloss die drei einfachen Gase: Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, und das Gemenge aus den beiden ersteren, die atmosphärische Luft.

Dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz gemäss findet für diese Gase die Beziehung zwischen Druck, Volumen, Temperatur und Ausdehnung statt, welche durch die Gleichung:

$$\frac{p v}{1 + \alpha t} = \frac{p_1 v_1}{1 + \alpha t_1}$$

angegeben wird; während p und p_1 den Druck, v und v_1 das Volumen, t und t_1 die Temperaturen vom Gefrierpunkt angerechnet, und α den Ausdehnungscoëfficienten bezeichnet. Aus dieser Gleichung folgt, dass für ein und dasselbe Gas alle so gebildeten Quotienten denselben Werth haben. Denkt man sich daher durch einen Versuch die zusammengehörigen Werthe p_1, v_1, α, t_1 bestimmt, so lässt sich der constante Werth für dieses Gas berechnen.

Wir setzen die Constante

$$\frac{p_1 v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{R}{\alpha}.$$

Man erhält daher:

$$\frac{p v}{1 + \alpha t} = \frac{R}{\alpha},$$

oder

$$p v = \frac{R}{\alpha} (1 + \alpha t).$$

Hieraus folgt:

$$p v = R \left(\frac{1}{\alpha} + t\right).$$

Den Versuchen von Regnault und Magnus gemäss ist der Ausdehnungscoëfficient $\alpha = 0{,}003665$; daher ist

$$\frac{1}{\alpha} \text{ fast genau } = 273.$$

Die vorstehende Gleichung geht daher über in

$$p v = R\,(273 + t).$$

Den Werth $273 + t$ haben wir aber früher als absolute Temperatur T bezeichnet.

Man erhält daher:

$$p v = R\,T. \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

Wir haben aber früher im §. 3 für ein einzelnes Körperatom gefunden

$$p v = \mathfrak{v} T;$$

während v das Volumen eines Atomes und $\mathfrak{v}$ das Volumen des ponderablen Kernes bezeichnet. Da in der vorhergehenden Gleichung v das Volumen eines bestimmten Gewichtes, etwa von 1 Kilogramm bedeutet, so müssen wir, soll die letzte Gleichung dieselbe Bedeutung gewinnen, wie die vorhergehende, noch mit n multipliciren, wenn n die Anzahl der Atome für 1 Kilogramm bezeichnet.

Man erhält daher:

$$p v = n \mathfrak{v} T.$$

Hieraus folgt: Es ist

$$n \mathfrak{v} = R,$$

also der vorhin bestimmten Constanten gleich zu setzen. Obgleich n und $\mathfrak{v}$ in dieser Verbindung immer vorkommen, so ist doch hierbei zu bemerken, dass der eine Factor n, welcher die Anzahl der Atome angiebt, die 1 Kilogramm enthält, unendlich gross ist, während der andere Factor $\mathfrak{v}$, welcher das Volumen eines ponderablen Kernes angiebt, unendlich klein ist.

Aus der Gleichung:

$$p v = R T$$

folgt noch

$$T = \frac{p v}{R} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

d. h. für permanente Gase ist aus der allgemeinen Gleichung:

$$\text{II.} \quad T = p f_{(v)},$$

die $f_{(v)}$, nach welcher die Temperatur von der Spannung und einer Function des Volumens abhängig ist, bekannt, nämlich einfach gleich v zu setzen.

Will man noch für atmosphärische Luft, als für den Körper, welcher am häufigsten vorkommt, die Constante R bestimmen, so erhält man, nach Regnault:

bei der Gefrierpunktstemperatur 0°,

für 1 Atmosphäre Spannung $p = 10334$ Kilogr.,

für das Volumen von 1 Kilogr. $v = \frac{1}{1{,}2932}$ Cubikmeter

gesetzt, aus (6):

$$R = 29{,}272.$$

Darstellung der I. Hauptgleichung für Gase.

§. 21. Um nun bestimmte Aufgaben lösen zu können, wollen wir die allgemeinen Hauptgleichungen der vorigen Paragraphen auf permanente Gase anwenden.

Diese Hauptgleichungen sind dem §. 18 gemäss:

$$dQ = X dp + Y dv \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

$$T = p f_{(v)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (II)$$

$$A = \frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Dem vorhergehenden Paragraphen gemäss gewinnt die Gleichung (II) sofort die bestimmte Form

$$T = \frac{pv}{R} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Differentiirt man diese Gleichung in Rücksicht darauf, dass das einemal v, das anderemal p als Constante gelten, so erhält man:

$$dT = \frac{v}{R} dp \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

und $$dT = \frac{p}{R} dv \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Bezeichnet nun c_1 die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, eine Grösse, die der Grundlage der Theorie und den Bestimmungen des früheren Paragraphen gemäss eine Constante sein wird, und die als solche schon vielfach angewandt worden ist, und multiplicirt man die erste Gleichung mit c_1, so erhält man:

$$c_1 dT = \frac{c_1 v}{R} dp.$$

Es ist nun $c_1 dT$ die unendlich kleine Wärmemenge, welche bei constantem Volumen und der Temperaturänderung dT der Spannungsänderung dp entspricht. Diese Wärmemenge ist in den Hauptgleichungen des §. 18 mit

$$\left(\frac{dQ}{dp}\right) dp \text{ oder mit } X dp$$

bezeichnet worden.

Daher erhält man hier:

$$c_1 dT = X dp.$$

Aus den beiden vorstehenden Gleichungen folgt daher

$$X = \frac{c_1 v}{R} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

Bezeichnet c die specifische Wärme des Gases bei constantem Druck, eine Grösse, die, nach **Regnault's** Versuchen, ebenfalls constant ist, und multiplicirt man die Gleichung (9) auf beiden Seiten mit c, so erhält man

$$c\,d\,T = \frac{c\,p}{R}\,d\,v.$$

Es bezeichnet aber $d\,T$ die Temperaturänderung bei constantem Druck, und daher $c\,d\,T$ die unendlich kleine Wärmemenge, welche bei constantem Druck der Volumenänderung $d\,v$ entspricht. Diese Wärmemenge ist in den Hauptgleichungen des §. 18 mit

$$\left(\frac{d\,Q}{d\,v}\right)d\,v, \text{ oder mit } Y\,d\,v$$

bezeichnet worden.

Man erhält daher hier:

$$c\,d\,T = Y\,d\,v.$$

Aus beiden vorstehenden Gleichungen folgt daher:

$$Y = \frac{c\,p}{R} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Werden die so gewonnenen Werthe für X und Y in die Gleichung (1)

$$d\,Q = X\,d\,p + Y\,d\,v$$

eingesetzt, so erhält man:

$$d\,Q = \frac{1}{R}(c_1\,v\,d\,p + c\,p\,d\,v). \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Von dem Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit.

§. 22. Wenden wir uns jetzt der Hauptgleichung (3) des vorigen Paragraphen zu, so ist darnach das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit:

$$A = \frac{d\,Y}{d\,p} - \frac{d\,X}{d\,v}.$$

Da $$Y = \frac{c\,p}{R}, \text{ so ist } \frac{d\,Y}{d\,p} = \frac{c}{R}.$$

Da $X = \frac{c_1 v}{R}$, so ist $\frac{dX}{dv} = \frac{c_1}{R}$.

Werden diese beiden Werthe in die vorstehende Gleichung eingesetzt, so erhält man:

$$A = \frac{c - c_1}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Hiernach ist das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit, oder das sogenannte „mechanische Wärmeäquivalent“ das umgekehrte des vorigen Werthes, oder

$$\frac{1}{A} = \frac{R}{c - c_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Nach Regnault's Versuchen ist für atmosphärische Luft:

$$c = 0{,}2377.$$

Das Verhältniss der specifischen Wärme $\frac{c}{c_1}$ ist für atmosphärische Luft, nach

Masson . . .	1,419
Dulong . . .	1,421
Weisbach . .	1,4025,

so dass man annähernd genau im Mittel setzen kann:

$$\varepsilon = \frac{c}{c_1} = 1{,}41.$$

Man erhält dann, unter Berücksichtigung des Regnault'schen Werthes $c = 0{,}2377$, für die specifische Wärme bei „constantem Volumen“:

$$c_1 = 0{,}1687.$$

Werden die Werthe für c, c_1 und R in die Gleichung (14) eingesetzt, so erhält man:

$$\frac{1}{A} = 424 \text{ Meterkilogramm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Dieser Werth ist in ganz ähnlicher Weise von Person berechnet worden. Joule findet aus zahlreichen Versuchen im Mittel den Werth 423,55.

Aus der hier geführten Entwickelung folgt daher, dass 1 Wärmeeinheit, Calorie, gebunden oder latent wird, während bei der Ausdehnung des Gases eine Arbeit von 424 Meterkilogramm geleistet werden kann. Zu bemerken hierbei ist es, dass eine solche Arbeit zwar geleistet werden kann, aber, wenn das Gas von demselben Anfangszustand in den-

selben Endzustand übergeht, so ist es nicht nothwendig, dass eine solche Arbeit bei der Ausdehnung auch wirklich geleistet wird. Denkt man daher, das Gas gehe von dem Anfangszustand mit dem Volumen v und der Spannung p in das Volumen v' und die Spannung p' über, so gehört für dieselbe Expansion dieselbe Wärmemenge dazu, gleichviel, ob das Gas in dem Zwischenzustand überhaupt einen Druck zurückschiebt oder nicht.

Dieser Satz steht, wie es scheint, mit den bekannten Versuchen von Thomson und Joule in Widerspruch, nach denen ein Gas, wenn man es mit einem luftleeren Raum in Verbindung bringt, so dass es sich ohne Arbeit zu verrichten darin ausdehnen kann, nichts an seiner Temperatur verliert. Zur Erklärung dieser Versuchsresultate, die wir den Händen unserer geschicktesten Experimentatoren verdanken, glaube ich nun, auf eine Bemerkung von Joule fussend, Folgendes anführen zu können. In der That bemerkte Joule beim Einströmen des Gases in den leeren Raum eine Temperaturverringerung, und erst, „nachdem das Gas gänzlich zur Ruhe gekommen war," also erst nach einiger Zeit, fand sich die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt.

Im Sinne unserer Theorie sind die Vorgänge hierbei folgende:

Nachdem man sich einen luftleeren Raum geschafft hat, wird dieser Raum sich sofort wieder mit den Aetheratomen anfüllen, welche von den einschliessenden Wandungen, in Folge der sich gegenseitig abstossenden Kraft der Aetheratome, nach dahin ausgehen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Wärmemenge nur sehr klein ist. Jedenfalls findet aber das in den leeren Raum einströmende Gas, während es sich expandirt, schon eine gewisse Wärmemenge vor, die als latente Wärme zur Ausdehnung verbraucht wird, und, insofern diese Wärmemenge nicht ausreichend ist, geht die Wärme des Gases in einen niederen Temperaturzustand über, während die Volume der Aethersphären der einzelnen Gasmoleküle sich ausdehnen. Von dem Zeitpunkt an, wo die Temperatur des Gases anfängt zu sinken, also bei Beginn der Expansion, werden die einschliessenden Wandungen ebenfalls Wärme an

das Gas abgeben, so lange, bis die Temperatur im Innern des Gefässes wieder genau gleich ist der Temperatur der Wandungen, d. i. bis die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt ist. Wir schliessen daher, weil eine Temperaturverringerung stattfand, dass während der Expansion auch ein Ueberführen von Wärme in eine niedere Temperatur stattfand, dass also für die Ausdehnung überhaupt Wärme gebraucht wird, die dabei latent wird. In der „mechanischen Wärmetheorie" nimmt man nur Rücksicht auf den Endzustand, und zieht aus der schliesslichen Herstellung einer Temperatur, die der Anfangstemperatur nahezu gleich ist, den Schluss, dass keine Wärme in diesem Falle verbraucht wurde. Man findet daher in diesem Versuch eine Bestätigung der Grundansicht, dass nur dann Wärme verbraucht wird, wenn eine Arbeit geleistet wird.

Nach den Grundzügen der atomistischen Wärmetheorie ist es unmöglich, zu erklären, dass bei dem Joule'schen Versuch keine Temperaturänderung stattfindet, ohne dass von Aussen Wärme zugeführt wird: wir müssen uns daher die Möglichkeit des letzteren Umstandes offen erhalten. Die einzelnen Erscheinungen während des Ausströmens der Luft von dem einen Gefäss in das andere, das Sinken der Temperatur in dem ersten Gefäss, der relativ tiefste Temperaturzustand im Verbindungsrohr beider Gefässe, und der höchste Temperaturzustand im letzten Gefäss, lassen sich jedoch recht gut aus der atomistischen Wärmetheorie ableiten. Denn insofern das erste Gefäss durch das Ausströmen von Lufttheilchen Wärme verliert, muss die Temperatur der zurückbleibenden Luft sinken. Die Temperatur der ausströmenden Luft selber muss noch weiter sinken, je mehr sich dieselbe auf dem Wege nach dem leeren Gefässe hin expandirt, und die Temperatur in diesem Gefäss muss wieder etwas zunehmen, weil die Aetherhüllen der einzelnen Gasmoleküle in Folge des Stosses der einströmenden Lufttheilchen wieder etwas zusammengepresst werden.

Dem Joule'schen Versuch gegenüber stehen daher die „mechanische" und die hier entwickelte „atomistische" Wärmetheorie so, dass die erstere das Gesammtergebniss besser, da-

gegen die Einzelnheiten des Versuches nur ungenügend*) zu erklären vermag, während die letztere Theorie die relative Temperaturdifferenz gut und das Gesammtresultat ohne weitere Annahme eines Wärmezuflusses von Aussen her nur ungenügend abzuleiten vermag.

§. 23.

Die im §. 21 entwickelte Gleichung (12) lässt sich unter Berücksichtigung der Gleichung (7) desselben Paragraphen leicht umformen.

Die erste dieser Gleichungen war:

$$dQ = \frac{1}{R}(c_1 v\,dp + c\,p\,dv) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

und die andere:
$$T = \frac{pv}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Die letzte Gleichung lässt sich benutzen, um aus der vorletzten sowohl p und dp das einemal, als v und dv ein anderesmal zu eliminiren.

Will man zunächst p und dp eliminiren, und dafür T und dT einführen, so erhält man aus (7):

$$p = \frac{RT}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Durch Differentiation von (7) erhält man:

$$dT = \frac{p}{R}\,dv + \frac{v}{R}\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16a)$$

Setzt man den Werth für p ein, so entsteht:

$$dT = \frac{T}{v}\,dv + \frac{v}{R}\,dp.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{v}{R}\,dp = dT - \frac{T}{v}\,dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Wird dieser Werth in (12) substituirt, so erhält man:

$$dQ = c_1\,dT - c_1\,\frac{T\,dv}{v} + \frac{c\,p\,dv}{R}.$$

Wird endlich noch aus (16) der Werth für p eingesetzt, so entsteht:

*) Siehe Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 158: Ueber die Molekularconstitution der Gase; von E. Jochmann.

$$d\,Q = c_1\,d\,T - \frac{c_1\,T\,d\,v}{v} + \frac{c\,T\,d\,v}{v},$$

oder:

$$d\,Q = c_1\,d\,T + (c - c_1)\,\frac{T\,d\,v}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Aus der Gleichung (13) des vorigen Paragraphen folgt noch:

$$c - c_1 = A\,R.$$

Wenn man diesen Werth substituirt, so erhält man:

$$d\,Q = c_1\,d\,T + \frac{A\,R\,T\,d\,v}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Nach dieser Gleichung erscheint die zu- oder abgeleitete Wärmemenge $d\,Q$ nur noch von der Temperatur T und vom Volumen v abhängig.

Unter Benutzung von (7) lässt sich durch Substitution des Werthes für T diese Gleichung leicht umformen in:

$$d\,Q = c_1\,d\,T + A\,p\,d\,v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

In dieser Gleichung ist $c_1\,d\,T$ die Wärmemenge, welche bei constantem Volumen die Temperaturerhöhung $d\,T$ hervorbringt, also die Wärme, welche man gewöhnlich als freie bezeichnet findet, und $A\,p\,d\,v$ ist die Wärmemenge, welche bei der Volumenerweiterung um $d\,v$ latent wird. Der letzte Ausdruck giebt daher auch die Wärmemenge an, welche während der Ausdehnung eine Arbeit verrichten kann, die dieser Wärmemenge äquivalent ist. Diese Wärmemenge wird jedoch immer gebraucht, also immer latent, gleichviel, ob eine äquivalente Arbeit wirklich geleistet wird oder nicht: da, dieser Theorie gemäss, diese Wärmemenge für die innere Constitution der Moleküle des Gases nothwendig ist.

(Nach der „mechanischen Wärmetheorie“ wird diese Wärmemenge von der wirklich geleisteten Arbeit abhängig gemacht, sie wird daher als veränderlich angesehen, und kann gleich Null sein, wenn das Gas während der Ausdehnung gar keine Arbeit verrichtet.)

Wird, ähnlich so wie es eben ausführlich zur Eliminirung von p und dp erörtert worden ist, aus der Gleichung (7) dieses Paragraphen v entwickelt, und denkt man aus (16a) $\frac{p\,d\,v}{R}$ entwickelt, und die so gewonnenen Werthe in die Glei-

chung (12) substituirt, so erhält man durch einige leichte Umformungen:

$$dQ = c\,dT - \frac{ART\,dp}{p} \quad \ldots \quad (21)$$

Dies ist eine Gleichung, nach welcher die Wärmemenge dQ nur noch von der Temperatur und von der Spannung abhängig erscheint.

Die Gleichungen (12), (19), (21), werden nun hauptsächlich benutzt werden, um bestimmte Aufgaben darnach lösen zu können.

Erwärmung bei constantem Volumen.

§. 24. Denkt man sich ein Gas, welches bei constantem Volumen erwärmt wird, so findet man, der Gleichung (19) des vorigen Paragraphen gemäss:

$$dQ = c_1\,dT + \frac{ART\,dv}{v}.$$

Da die Erwärmung bei constantem Volumen geschehen soll, so ist $dv = o$ zu setzen. Die Gleichung geht daher für diesen besonderen Fall über in:

$$dQ = c_1\,dT.$$

Steigt daher die Temperatur von T_1 auf T_2, so erhält man die zugeführte Wärmemenge:

$$Q = c_1\,(T_2 - T_1) \quad \ldots \ldots \quad (22)$$

Beispiele. 1. Man will 1 Kilogramm Luft von 100° auf 150° C. erwärmen. Wie viel Wärme ist bei constantem Volumen erforderlich?

Man erhält:

$$Q = 0{,}1687\,(150 - 100) = 8{,}435 \text{ Calorien.}$$

2. Wenn die Luft in dem vorstehenden Falle zu Anfang 1 Atm. Spannung hatte. Wie gross ist die Endspannung?

Auflösung. Aus $T = \frac{pv}{R}$

folgt
$$\frac{T}{p} = \frac{v}{R} = \text{Constant.}$$

Man erhält daher $\frac{273 + 100}{1} = \frac{273 + 150}{x}$.

Hieraus folgt $x = 1{,}13$ Atm.

Erwärmung bei constantem Druck.

§. 25. Wird ein Gas erwärmt, während es sich bei constantem Druck ausdehnt, so lässt sich die verbrauchte Wärmemenge nach der Gleichung (21) berechnen.

Hiernach ist:

$$dQ = c\,d\,T - \frac{A\,R\,T\,dp}{p}.$$

Für den vorliegenden Fall ist der Druck p constant, und deshalb ist $dp = o$ zu setzen. Man erhält daher:

$$dQ = c\,d\,T.$$

Steigt nun die Temperatur von T_1 auf T_2, während die Wärmemenge Q verbraucht wird, so erhält man durch Integration:

$$Q = c\,(T_2 - T_1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

In diese Gleichung lässt sich aus (7) statt T_1 und T_2 der Werth setzen. Bezeichnet man daher das Anfangsvolumen mit v_1, und das Endvolumen mit v_2, so erhält man:

$$Q = \frac{cp}{R}(v_2 - c_1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (24)$$

Wenn das Gas bei constantem äusseren Druck erwärmt wird, so wird die zugeführte Wärmemenge nicht allein zur Erweiterung des Volumens verwandt, sondern ein Theil derselben wird an das vorhandene Aethervolumen abgegeben: in Folge dessen wird die Temperatur desselben zunehmen.

Nach der Gleichung (20) findet man sofort die Wärmemenge, welche allein zur Erhöhung der vorhandenen Temperatur verwandt wird, sowie die Arbeit, welche das Gas leistet, während es sich bei constantem Druck ausdehnt:

$$Q = c_1\,(T_2 - T_1) + A\,p\,(v_2 - v_1) \quad \ldots\ldots \quad (25)$$

Man findet die Arbeit, welche das Gas leisten kann, während es sich bei constantem äusseren Druck ausdehnt:

$$= \int_{v_1}^{v_2} A\,p\,dv$$

$$= A\,p\,(v_2 - v_1).$$

Wenn man aus der Gleichung (7) statt v_2 und v_1 die erthe setzt, so erhält man für die äussere Arbeit:

$$A R (T_2 - T_1) \text{ Calorien.}$$

Wenn man die Aenderungen in dem Zustande der vorndenen Wärmemenge des unter constantem Druck ausgehnten Körpers in Betracht zieht, so wird man finden, dass Gesammtwärme am Ende der Ausdehnung sich in einem heren Temperaturzustande befindet, als vorher, dass also Spannung jedes Punktes der Aetherhülle eines Atomes ihrend der Ausdehnung unter constantem äusseren Druck ausgesetzt zunehmen muss. Die Wärmemenge, welche sich i der Volumenerweiterung von v_1 auf v_2 in dem Raum $- v_1$ lagert, ist daher grösser als $A p (v_2 - v_1)$; denn sie der latenten Wärmemenge gleich, welche bei der Endmperatur T_2 von diesem Raum eingeschlossen ist. Man findet r dieselbe, gemäss den Bestimmungen der Paragraphen 7 id 8,

$$= A p v_2 l \frac{v_2}{v_1}.$$

Dieser Werth ist aber immer grösser, als der Werth, elcher der äusseren, während der Ausdehnung allein zu istenden Arbeit entspricht.

Beispiele. 1. Es werde 1 Kilogr. atmosphärische Luft m 100° auf 150° C. erwärmt, während der Druck constant eibt, wie viel Wärme wird dabei gebraucht?

Auflösung. Nach (23) erhält man:

$$0{,}2377 \,.\, (150 - 100) = 11{,}88 \text{ Calorien.}$$

2. Wenn man 1 Kilogr. atmosphärische Luft von 0° i constantem Druck von 1 Atm. auf das Doppelte des urrünglichen Volumens ausdehnt, wie viel Wärme wird geaucht?

Auflösung. Setzt man:

$$= \frac{1}{1{,}2932},\ v_2 = 2\, v_1,\ p = 10334,\ R = 29{,}272,\ c = 0{,}2377,$$

erhält man aus (24):

$$Q = 64{,}89 \text{ Calorien.}$$

3. Wie gross ist die äussere Arbeit, welche die Luft ihrend der Ausdehnung in dem zuletzt gegebenen Beispiel stet?

Auflösung. Man erhält:

$$\frac{10334}{424}\left(\frac{2}{1,2932} - \frac{1}{1,2932}\right) = 18,84 \text{ Calorien,}$$

oder $= 7991$ Meterkilogr.

Ausdehnung bei constanter Temperatur.

§. 26. Wird ein Gas ausgedehnt, und wird ihm stets nur soviel Wärme zugeführt, dass während der Ausdehnung die Temperatur constant bleibt, so findet man nach §. 23 aus der Gleichung (20) die zugeführte Wärmemenge, indem man in diese Gleichung:

$$dQ = c_1 dT + Apdv,$$

wegen der constanten Temperatur, $dT = o$ setzt.

Man erhält dann:

$$dQ = Apdv,$$

d. i. die gesammte zugeführte und zur Ausdehnung verwandte Wärmemenge wird latent.

Setzt man aus $T = \frac{pv}{R}$, den Werth für p ein, so entsteht:

$$dQ = ART\frac{dv}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Wird für die Grenzen v_1 und v_2, die das Anfangs- und Endvolumen bezeichnen mögen, integrirt, so erhält man:

$$Q = ART\, l\frac{v_2}{v_1}.$$

Bezeichnen p_2 und p_1 die den Volumen v_2 und v_1 entsprechenden Spannungen, so erhält man:

$$T = \frac{p_1 v_1}{R} = \frac{p_2 v_2}{R}.$$

Werden diese Werthe substituirt, so entsteht:

$$R = Ap_1 v_1\, l\frac{v_2}{v_1} = Ap_2 v_1\, l\frac{v_2}{v_1} \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Diese Gleichung ist unabhängig von der Natur des Gases.

Diese schon oft dargestellte Gleichung enthält die Begründung für den von Dulong aus seinen Versuchsresultaten abgeleiteten Satz: dass alle Gase, wenn man bei gleicher

emperatur und unter gleichem Druck ein gleiches Volumen on ihnen nimmt, und sie dann um einen gleichen Bruchtheil ieses Volumens zusammendrückt oder ausdehnt, eine gleiche Värmemenge entwickeln oder verschlucken.

Ausdehnung bei constanter Wärme.

Wird ein Gas ausgedehnt oder zusammengedrückt, ohne ass ihm von Aussen weder Wärme zugeführt noch entzogen ird, so ändern sich Volumen, Spannung und Temperatur ei der so constant bleibenden Wärmemenge nach ganz beimmten Gesetzen. §. 27.

Es lässt sich die Gleichung (12) des §. 21 benutzen, um ie Endwerthe von den Werthen des Anfangszustandes als ohängig darzustellen.

Nach der eben angeführten Gleichung hat man:

$$dQ = \frac{1}{R}(c_1 v\,dp + cp\,dv).$$

a die Wärmemenge constant bleibt, so ist hier $dQ = o$. aher entsteht:

$$o = c_1 v\,dp + cp\,dv,$$

ler wenn man mit $c_1 p v$ dividirt:

$$o = \frac{dp}{p} + \frac{c}{c_1} \cdot \frac{dv}{v}.$$

Wird diese Gleichung zwischen den Grenzen p_1, v_1 als nfangszustand, und p_2, v_2 als Endzustand, integrirt, so entteht:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{c}{c_1}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (28)$$

Wird diese Gleichung mit $\frac{v_1}{v_2}$ multiplicirt, so entsteht:

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{c}{c_1} - 1}.$$

Da nun $T_1 = \frac{p_1 v_1}{R}$, und $T_2 = \frac{p_2 v_2}{R}$ ist, während T_1 und T_2 die Temperaturen bezeichnen, so folgt:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1 v_1}{p_2 v_2},$$

daher ist auch:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{c}{c_1} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Wird aus (28) statt $\frac{v_2}{v_1}$ der Werth gesetzt, so erhält m

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1 - \frac{c_1}{c}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Nach diesen drei Gleichungen sind in (28) die Spannun von den Volumen, in (29) die Temperaturen von den V men, und in (30) die Temperaturen von den Spannungen hängig gemacht. Diese drei Gleichungen sind zuerst von P son abgeleitet, und seitdem noch sehr oft entwickelt wor

Wenn das Gas sich ausdehnt, so kann es eine Ar verrichten, und dabei sinkt die Temperatur. Es geht da während dieses Prozesses die constante Wärmemenge Q höherer Temperatur in eine niedere Temperatur über, eine bestimmte Wärmemenge wird latent. Der Prozess, cher an dem Gas vollzogen wird, ist daher genau derse wie er im §. 19 angenommen wurde. Man erhält daher a für die bei der unendlich kleinen Expansion nothwendig v denden Wärme nach §. 18, Gleichung (5):

$$Q \frac{dT}{T}.$$

Setzt man die Gesammtwärme $Q = c_1 T$, währen die specifische Wärme bei constantem Volumen, und T Temperatur bezeichnet, so erhält man für die während ei unendlich kleinen Ausdehnung gebundene Wärme

$$= c_1 \, dT,$$

oder, wenn man für die Grenzen T_1 und T_2, welche der fangs- und der Endtemperatur entsprechen, integrirt:

$$c_1 (T_1 - T_2).$$

Will man die während der Expansion geleistete Ar statt in Calorien in Meterkilogramme K ausdrücken, so hält man:

$$K = \frac{c_1 (T_1 - T_2)}{A} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

Dies lässt sich umformen in:

$$K = \frac{c_1 T_1}{A}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$$

Wird nun $T_1 = \frac{p_1 v_1}{R}$ und statt $\frac{T_2}{T_1}$ aus (29) und (30) der Werth gesetzt, so entsteht:

$$K = \frac{c_1 p_1 v_1}{AR}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{c}{c_1} - 1}\right], \text{ oder}$$

$$K = \frac{c_1 p_1 v_1}{AR}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1 - \frac{c_1}{c}}\right].$$

Man kann nun nach (13) setzen:

$$AR = c - c_1,$$

so dass entsteht:

$$K = \frac{c_1 p_1 v_1}{c - c_1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{c}{c_1} - 1}\right] \quad \ldots\ldots \quad (32)$$

$$K = \frac{c_1 p_1 v_1}{c - c_1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1 - \frac{c_1}{c}}\right] \quad \ldots\ldots \quad (33)$$

Nach den Formeln (31) bis (33) kann nun die Arbeit, welche das Gas bei der Ausdehnung leistet, immer berechnet werden.

Beispiel. Man hat 1 Kilogr. atmosphärische Luft von 3 Atm. Spannung und 40° Temperatur. Dieselbe mag sich soweit ausdehnen, bis ihre Spannung noch 1 Atm. beträgt, während nach Aussen hin keine Wärme verloren geht. Welche Temperatur hat die Luft, und welche Arbeit kann sie leisten?

Auflösung. Man berechnet nach (30) die Temperatur und findet aus

$$\frac{273 + 40}{273 + t} = \left(\frac{3}{1}\right)^{1 - \frac{0,1687}{0,2377}}, \quad t = -46,5.$$

Die Temperaturdifferenz ist daher $= 86,5^0$.

Die Arbeit ist daher nach (31):

$$K = 0,1687 \,.\, 86,5 \,.\, 424 = 6187,4 \text{ Meterkilogr.}$$

§. 28. Man kann nun auch für alle anderen Körper ähnliche Gleichungen, wie die in den vorigen Paragraphen, entwickeln. Wir werden daher, bei derselben Bezeichnung, setzen können:

$$dQ = X dp + Y dv$$

$$A = \frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv},$$

und werden im Allgemeinen setzen müssen:

$$T = \frac{p f_{(v)}}{R} \quad \dots\dots\dots \quad (34)$$

Nach der letzten Gleichung werden wir also die Temperatur als von der Spannung p und einer vorläufig unbekannten Function des Volumens $f_{(v)}$ abhängig ansehen. R bedeutet wieder eine Constante, die von der besonderen Natur des Körpers abhängig ist, und für jeden gegebenen Fall als bestimmbar angesehen werden kann.

Die letzte Gleichung passt auch für die permanenten Gase, wenn wir statt $f_{(v)}$ einfach v einsetzen.

Was nun die Spannung p anbetrifft, so ist dabei zu bemerken, dass dies die ganze Spannung des Aethers an der Oberfläche des Körpers bezeichnet.

Im Allgemeinen üben die kleinsten Theile der Körper eine Molekularanziehung gegeneinander aus, so, dass ein Theil von p, um dieser Anziehung das Gleichgewicht zu halten, für den äusseren Druck verloren geht. Für die permanenten Gase wurde dieser Theil gleich Null gesetzt, da unter den gewöhnlich erreichbaren Verhältnissen die Molekularanziehung der kleinsten Theile der permanenten Gase wirklich gleich Null zu sein scheint.

Da über die Molekularanziehung, über die Aenderung derselben bei veränderten Entfernungen der Moleküle, und über das Gesetz, nach welchem dieselbe der Constitution der Moleküle nach ab- oder zunimmt, mir Nichts bekannt ist, so lässt sich p nicht in zwei Summanden zerlegen, von denen der eine die äussere Spannung angiebt, während der andere der Molekularanziehung das Gleichgewicht hält. p wird daher in der Folge hier beide Werthe bezeichnen.

Wird die letzte Gleichung in Hinsicht auf p und v differentiirt, so erhält man:

$$d\,T = \frac{f_{(v)}}{R}\,d\,p, \text{ und}$$

$$d\,T = \frac{p}{R}\,d\,f_{(v)}.$$

In dem ersten Falle hat man das Volumen, im zweiten Falle die Spannung als Constante anzusehen. $d\,T$ bedeutet daher im ersten Falle die unendlich kleine Temperaturänderung, die bei constantem Volumen der unendlich kleinen Spannungsänderung $d\,p$ entspricht. Werden nun wieder mit c_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen, und mit c die bei constantem Druck bezeichnet, und denkt man die erste Gleichung mit c_1, die andere mit c multiplicirt, so entsteht:

$$c_1\,d\,T = \frac{c\,f_{(v)}}{R}\,d\,p,$$

$$c\,d\,T' = \frac{c\,p}{R}\,d\,f_{(v)}.$$

Es bezeichnet nun $c_1\,d\,T$ die unendlich kleine Wärmemenge, welche bei constantem Volumen der Spannungsänderung $d\,p$ entspricht.

Daher ist:

$$\left(\frac{d\,Q}{d\,p}\right) d\,p = X\,d\,p = c_1\,d\,T, \text{ und ebenso}$$

$$\left(\frac{d\,Q}{d\,v}\right) d\,v = Y\,d\,v = c\,d\,T.$$

Hieraus folgt:

$$X = \frac{c_1\,f_{(v)}}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

$$Y = \frac{c\,p}{R}\left(\frac{d\,f_{(v)}}{d\,v}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

Werden diese beiden Werthe für X und Y in die erste Gleichung dieses Paragraphen eingesetzt, so erhält man:

$$d\,Q = \frac{1}{R}\left(c_1\,f_{(v)}\,d\,p + \frac{c\,p}{R}\,d\,f_{(v)}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Unter zu Hülfenahme der Gleichung (34):

$$T = \frac{p\,f_{(v)}}{R}$$

lässt sich die vorige Gleichung leicht umwandeln. Denn man kann die letzte Gleichung differentiiren, und man erhält:

$$R\,d\,T = f_{(v)}\,d\,p + p\,d\,f_{(v)}.$$

Nun lässt sich $d\,p$ und p aus den beiden letzten Gleichungen entwickeln und in (37) substituiren, so dass entsteht:

$$d\,Q = c_1\,d\,T + (c - c_1)\,T\,\frac{d\,f_{(v)}}{f_{(v)}} \quad . \; . \; . \quad (38)$$

Eliminirt man auf eine ganz ähnliche Weise, unter Zuhülfenahme derselben beiden Gleichungen, $f_{(v)}$ und $d\,f_{(v)}$, so erhält man:

$$d\,Q = c\,d\,T - (c - c_1)\,R\,T\,\frac{d\,p}{p} \quad . \; . \; . \quad (39)$$

Die drei zuletzt entwickelten Gleichungen werden sich nun integriren lassen für jeden Fall, wo man $f_{(v)}$ kennt, und wo die Abhängigkeit, in welcher die specifischen Wärmen c_1 und c von der Temperatur, dem Volumen oder dem Drucke stehen, genau bekannt ist. Denn von anderen Körpern, als die permanenten Gase sind, weiss man aus den Versuchen soviel, dass die specifische Wärme für verschiedene Temperaturen verschieden ist. Wahrscheinlich sind daher sowohl c_1 als c Veränderliche und Functionen von T, deren Form noch unbekannt ist.

Es ist zwar für verschiedene Körper die specifische Wärme unter dem constanten äussern Druck von 1 Atm. bestimmt worden, und aus diesen Untersuchungen hat sich soviel ergeben, dass der Werth für die festen und flüssigen Körper im Allgemeinen mit der Temperatur langsam wächst. Aber die so gewonnenen Werthe sind für diese Theorie gar nicht zu verwenden: denn wenn auch die Körper bei der Untersuchung unter constantem äusseren Druck standen, so weiss man doch nichts von dem inneren Druck, welcher aus der Molekularanziehung resultirt. Die Summe beider muss aber gemessen und constant erhalten werden, wenn man den Werth für c in die vorstehenden Gleichungen einsetzen will.

Zur Bestimmung der specifischen Wärme für constante Volume hat man bis jetzt noch viel weniger gethan.

Wir können daher auch nicht einmal für einen einzigen Fall das Verhalten eines Körpers nach den Grundsätzen dieser Theorie prüfen und die Rechnungsresultate in Bezug auf

ihre Uebereinstimmung mit den Versuchsresultaten mit diesen vergleichen.

Zur Umwandlung der allgemeinen Gleichung

$$A = \frac{dY}{pd} - \frac{dX}{dv}$$

ergiebt sich, mit Rücksicht darauf, dass c_1 und c als Veränderliche angesehen werden müssen, Folgendes.

Nach (35) hat man:

$$X = \frac{c_1 f_{(v)}}{R}.$$

Wird diese Gleichung nach v differentiirt, so entsteht:

$$\frac{dX}{dv} = \frac{c_1}{R}\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right) + \frac{f_{(v)}}{R}\left(\frac{dc_1}{dv}\right).$$

Man erhält ferner aus (36):

$$\frac{dY}{dp} = \frac{c}{R}\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right) + \frac{p}{R}\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right)\left(\frac{dc}{dp}\right).$$

Werden diese Werthe substituirt, so erhält man:

$$A = \frac{(c-c_1)}{R}\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right) + \frac{1}{R}\left[p\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right)\left(\frac{dc}{dp}\right) - f_{(v)}\left(\frac{dc_1}{dv}\right)\right] \quad (39a)$$

da

$$\frac{dc}{dp} = \left(\frac{dc}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dp}\right)$$

und

$$\frac{dc_1}{dv} = \left(\frac{dc_1}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dv}\right),$$

so erhält man aus:

$$T = \frac{pf_{(v)}}{R},$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{f_{(v)}}{R} \text{ und } \frac{dT}{dv} = \frac{p}{R}\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right).$$

Wenn man substituirt, entsteht:

$$\frac{dc}{dp} = \frac{dc}{dT} \cdot \frac{f_{(v)}}{R}$$

und

$$\frac{dc_1}{dv} = \frac{dc_1}{dT} \cdot \frac{p}{R}\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right).$$

Wenn man diese Werthe in (39a) einsetzt, so entsteht:

$$A = \frac{(c-c_1)}{R}\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right) + \frac{1}{R}\left[p\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right)\left(\frac{f_{(v)}}{R}\right)\left(\frac{dc}{dT}\right) - \frac{pf_{(v)}}{R}\left(\frac{df_{(v)}}{dv}\right)\left(\frac{dc_1}{dv}\right)\right],$$

oder, wenn man $\frac{p f_{(v)}}{R} = T$ setzt:

$$A R = \left(\frac{d f_{(v)}}{d v}\right)\left(c - c_1 + T\left[\left(\frac{d c}{d T}\right) - \left(\frac{d c_1}{d T}\right)\right]\right),$$

$$A R = \left(\frac{d f_{(v)}}{d v}\right)\left[\frac{(c - c_1)\, d T + T d (c - c_1)}{d T}\right],$$

$$A R = \left(\frac{d f_{(v)}}{d v}\right) \cdot \frac{d [T (c - c_1)]}{d T}.$$

Da A und R constante Grössen sind, so gewinnt man aus dieser Gleichung den Schluss, dass das Product der ersten Derivationen von $f_{(v)}$ und $T(c - c_1)$ allemal einen constanten Werth liefert.

Drittes Capitel.

Von den Dämpfen.

§. 29. Der Einfluss der Molekularanziehung der kleinsten Körpertheile ist nur bei den drei permanenten Gasen, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und selbst für diese Körper nur innerhalb gewisser Grenzen, gleich Null anzusehen. Bei allen anderen Gasen, und vor allen Dingen bei den Dämpfen — da diese sich unter allen luftförmigen Körpern am weitesten von dem ideell gasförmigen Zustand entfernen — darf die Molekularanziehung der kleinsten Körpertheile nicht mehr vernachlässigt werden.

Wenn man dies berücksichtigt, so kann man die Wirkungen, welche durch die Molekularanziehung der kleinsten Körpertheile der Dämpfe hervorgebracht werden, allgemein so bezeichnen: Dämpfe derselben Art zeigen Eigenschaften, welche vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz abweichen, und gemischte Dämpfe zeigen Eigenschaften, durch welche sie sich von den einfachen Bestandtheilen unterscheiden.

Den Einfluss der Molekularanziehung kann man bei den gemischten Körpern schon bei der Entstehung der Dämpfe beobachten*). Es ist bekannt, dass Salzlösungen unter dem-

*) Man findet unter anderen Abhandlungen, in Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 529, Wüllner's „Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfes aus wässerigen Salzlösungen".

selben Druck eine höhere Temperatur zum Sieden erfordern, als die reine Flüssigkeit, und dass die Fähigkeit, den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erhöhen, von der Grösse der Molekularanziehung des Salzes zur Flüssigkeit abhängig ist. Dass die Dämpfe bei ihrer Entstehung, innerhalb der Lösung, eine höhere Temperatur, als es dem vorhandenen Druck entspricht, annehmen, lässt sich aber nur dann erklären, wenn man annimmt, dass die Molekularanziehung der Salztheile gegen die Flüssigkeitstheile grösser ist, als die Anziehung, welche die Moleküle der Flüssigkeit gegeneinander ausüben.

Noch bedeutend grösser sind die Abweichungen, welche sich in den Spannungen und Temperaturen einer Mischung aus Dämpfen von verschiedenen Flüssigkeiten bemerken lassen. Zuerst hat Magnus in einer Abhandlung*) darauf hingewiesen, dass das Dalton'sche Gesetz, nach welcher die Gesammtspannung eines Gemisches mehrerer flüchtiger Substanzen gleich sein soll der Summe der Spannungen der einzelnen Bestandtheile, auf Dämpfe solcher Flüssigkeiten, die sich gegenseitig auflösen, nicht anwendbar sei. Später hat Regnault**) über denselben Gegenstand vielfache Versuche angestellt. Als Resultate dieser Versuche stellte sich dabei Folgendes heraus.

A. Selbst die Spannungen der Dämpfe in den permanenten Gasen erschienen etwas geringer als im ganz leeren Raum.

B. Der Einfluss der Molekularanziehung der Wandungen gegen die im Gefäss eingeschlossenen Dämpfe machte sich auf eine deutliche Weise erkennbar.

C. Dämpfe von binären Gemengen flüchtiger Substanzen, welche sich im flüssigen Zustand in einander lösen, zeigen immer eine geringere Spannung, als stattfinden würde, wenn man die gegenseitige Molekularanziehung vernachlässigte. Ja es zeigte sich öfter, dass die Dämpfe des Gemenges eine geringere Spannung hatten, als die Dämpfe von einem der beiden Bestandtheile, die sich bei derselben Temperatur gebildet haben würden.

*) Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 481. **) Pogg. Annal. Bd. XCIII. S. 537.

Wegen der so sehr in die Augen springenden Resultate will ich von den vielen Versuchen Regnault's diejenigen, welche in jeder Abtheilung zuerst angeführt sind, hier mittheilen.

Gemenge von Aether und Schwefelkohlenstoff.

Temperatur.	Spannung			Zusammensetzung des Gemenges.
	des Gemengdampfes. Millimeter.	des Aetherdampfes. Millimeter.	des Schwefelkohlenstoffes. Millimeter.	
0°	182,92	182,3	126,5	= Gewichte.
4°,72	207,58	228,2	158,8	38 Aeth. 62 S.
8°,01	253,76	263,0	188,0	56 „ 41 „

(Siehe Pogg. Annal. Bd. XCIII. S. 572.)

Die Theile derselben Flüssigkeit zeigen entschieden die Eigenschaft, sich gegenseitig anzuziehen, da man dieselben in beliebigem Verhältniss mit einander vermengen kann.

Alle Theile derselben Flüssigkeit werden sich daher auch in der Dampfform gegenseitig anziehen, und weil sie sich gegenseitig anziehen, wird ihre äussere Spannung geringer sein, als es der abstossenden Kraft der Wärme, welche die ponderablen Kerne umgiebt, entspricht. In der Folge wird es ausführlicher entwickelt werden, dass man, aus diesem Grunde, die Gesammtwärme der Dämpfe in zwei Theile zerlegt denken muss, so dass der eine Theil, für sich genommen, eine Spannung äussert, welche der Molekularanziehung das Gleichgewicht hält, und diese Wärme muss für die äussere Spannung, also bei der Expansion der Dämpfe auch für die äussere Arbeit, vollständig verloren gehen. Der andere Theil der Gesammtwärme wird dann unabhängig von der Molekular-

wirkung der Dampftheile: er muss daher den Gesetzen unterworfen sein, die für die Wärme früher entwickelt worden sind. Die Spannung der Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur, sowie die Arbeit der Dämpfe bei der Expansion zwischen bestimmten Temperaturgrenzen, muss von diesem Theil der Gesammtwärme allein bestimmt erscheinen.

Es sind zwar noch nicht so vollzählige Versuchsresultate bekannt, dass man für alle Dämpfe eine solche Bestimmung vornehmen könnte. Aber für den wichtigsten aller Dämpfe, für den Wasserdampf, kennt man aus sehr sorgfältig geleiteten Versuchen genugsame Bestimmungen, welche die Anwendung der Wärmetheorie für diesen Dampf möglich machen. Bei dem Wasserdampf im gesättigten Zustande stellt sich nun das sehr einfache Resultat heraus, dass von der Gesammtwärme des Dampfes nur der Theil für die äussere Wirkung in Rechnung gezogen werden darf, welcher bis jetzt immer als „latente“ oder „Verdampfungswärme“ bezeichnet worden ist; während der andere Theil der Gesammtwärme des Dampfes, der sonst auch die Wärme darstellt, welche der Flüssigkeit zu ihrer Erhitzung bis zum Siedepunkt zugeführt werden muss, für den dampfförmigen Zustand zur Ueberwindung der Molekularanziehung der Dampftheile verloren geht, und weder eine von Aussen messbare Spannung noch eine äussere Arbeit erzeugt, wenn der Dampf sich expandirt.

§. 30. Wir werden uns zunächst besonders dem Wasserdampf zuwenden: einmal, weil es derjenige Dampf ist, welcher seiner praktischen Verwendbarkeit halber am meisten gebraucht wird, und dann auch, weil von ihm allein genugsame Versuchsresultate bekannt sind, um der Theorie als Grundlage dienen zu können. Von dem Wasserdampf wird hier nur der gesättigte Zustand in Betracht gezogen werden; das ist der Zustand des Wasserdampfes, bei dem ein Raum soviel Dampf enthält, dass er, ohne Temperaturerhöhung, auch nicht die kleinste Menge Wasserdampf mehr aufnehmen kann.

Verfolgt man den Prozess der Dampfbildung von der Erhitzung des Wassers von Nullgrad an bis zu irgend einer Temperatur t (diese Temperaturen sind von dem gewöhnlichen Anfangspunkt, vom Gefrierpunkt an gerechnet), so lassen sich

ɜi diesem Processe sehr auffallend zwei Abtheilungen unter-
:heiden: zuerst die Erhitzung des Wassers bis zu der Tem-
ɜratur, bei welcher der Dampf gebildet werden soll, und
ɩnn die Dampfbildung selbst.

Bezeichnet man die Wärmemenge, welche zur Erhitzung
ɜs Wassers von Nullgrad an allein gehört, mit W, und die
'ärmemenge, welche dem Wasser von t Grad noch zugeführt
erden muss, um es in Dampf von derselben Temperatur zu
ɜrwandeln, also die „latente Wärme," mit r, so ergiebt sich
olgendes.

Bezeichnet man die specifische Wärme des Wassers mit
so ist die Wärmemenge, welche zur Erhitzung von 1 Kilo-
ramm Wasser um die Temperatur dt erforderlich ist $= c\,dt$.

Daher hat man $dW = c\,dt$.

Um daher die Wärmemenge zu erhalten, welche zur
rhitzung des Wassers von 0 bis t Grad nöthig ist, hat man:

$$W = \int_0^t c\,dt \quad \ldots\ldots\ldots \quad (40)$$

Nach Regnault's Versuchen ist nun die specifische
'ärme c des Wassers durch eine empirische Formel als eine
emperaturfunction bekannt; das vorstehende Integral kann
aher immer gefunden werden.

Setzt man, der Formel gemäss, welcher Regnault's
ersuchsresultaten entspricht:

$$c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2, \quad \ldots \quad (41)$$

ɔ erhält man:

$$W = t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3 \quad \ldots \quad (42)$$

Der Werth für W ist für Rechnungen, wo es auf eine
rosse Genauigkeit nicht ankommt, sehr unbequem*). Da c

*) Der Werth c für die specifische Wärme des Wassers entspricht
eder dem Begriff, welcher früher von der specifischen Wärme bei con-
antem Druck, noch dem, welcher von der specifischen Wärme bei
onstantem Volumen gegeben worden ist. Denn selbst wenn auch der
ussere Druck bei der Erwärmung constant bliebe, der innere, der Aus-
ehnung widerstandleistende Druck, welcher in Folge der Molekular-
nziehung entsteht, muss mit der Ausdehnung abnehmen. Das Wasser
ürde sich daher dann unter „constantem Druck" ausdehnen, wenn der

nur sehr langsam mit der Temperatur wächst, und immer nahezu gleich 1 ist, so kann man, bei Dämpfen in Dampfmaschinen, für c den constanten Mittelwerth setzen, welchen man aus (41) erhält, wenn man die Temperatur $t = 100$ setzt.

Man erhält dann:

$$c = 1{,}013 \quad \dots\dots\dots \quad (43)$$

und

$$W = 1{,}013\,t \quad \dots\dots\dots \quad (44)$$

Durch eine grosse Reihe von Versuchen hat Regnault die Wärmemenge bestimmt, welche in 1 Kilogramm Dampf von der Temperatur t mehr enthalten ist, als im Wasser von Nullgrad. Ich will ausdrücklich erwähnen, dass dies dieselbe Wärmemenge ist, welche man 1 Kilogramm Wasser von Nullgrad zuführen müsste, um es in gesättigten Dampf von t Grad zu verwandeln.

Die von Regnault aufgestellte Formel für die Gesammtwärme des Wasserdampfes, nach welcher sich alle Versuchsresultate am besten vereinigen lassen, ist:

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\,t \quad \dots\dots \quad (45)$$

Wird nun von der Gesammtwärme Q des gesättigten Dampfes die Wärme W, welche zur Erhitzung des Wassers von 0 bis auf t Grad allein erforderlich war, abgezogen, so erhält man in der Differenz die Wärmemenge, welche zur Dampfbildung allein verwendet wird, d. i. man erhält dann die latente Wärme r.

Man erhält daher:

$$r = Q - W;$$

oder, wenn man statt Q und W aus (45) und (42) die Werthe setzt:

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3 \quad . \quad (46)$$

äussere Druck um soviel zunimmt, als die Molekularanziehung abnimmt. Das Gesetz der Abnahme dieser Anziehung ist aber nicht bekannt; darum kann der äussere Druck, selbst wenn man nach dieser Richtung hin experimentirte, auch gar nicht so geändert werden.

Der Werth c ist aber auch nicht als die specifische Wärme für constantes Volumen zu bezeichnen, da das Wasser sich während der Erwärmung, wenn auch nur sehr wenig, ausdehnt.

Da dieser Werth für r in der Rechnung sehr unbequem ist, so hat **Clausius** dafür eine andere Formel gegeben, indem er für W den Mittelwerth aus (44) einführte.

So erhält man dann:

$$r = 607 - 0{,}708\,t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

Dass diese Formel Werthe liefert, welche von der vorigen nur sehr wenig abweichen, zeigt die nachstehende Vergleichung:

	$t =$	0	50	100	150	200
r	nach **Regnault** (46):	606,7	571,6	536,5	500,7	464,3
	nach **Clausius** (47):	607,0	571,6	536,2	500,8	465,4

Nach der letzten Formel sind von **Zeuner** die Werthe für die latente Wärme von 5 zu 5 Graden berechnet worden, sowie sie in der Columne 5 in der angehängten Tabelle von mir aufgenommen worden sind.

§. 31. Man denke einen Raum, der so eingeschlossen ist, dass er die Wärme nicht durchlässt. In dem Raum mögen sich m Kilogramme Dampf und $(M - m)$ Kilogramme Wasser, beide von der Temperatur t, befinden. Der Dampf mag sich aus dem Wasser unter Zuführung einer Wärmemenge U — vom Nullpunkt angerechnet — gebildet haben. Die Dampfentwickelung mag eben aufhören: man hat daher gesättigten Dampf.

Man erhält für die Wärme des flüssigen Wassers . . . . $= (M - m)\,W$

für die Wärme des Dampfes . . . . $= m\,(W + r)$

die Gesammtwärme $U = MW + mr$. (48)

Denkt man nun eine unendlich kleine Wärmemenge dU zugeführt, so erhält man dafür die Gleichung:

$$dU = M\left(\frac{dW}{dt}\right)dt + d(mr),$$

oder setzt man $\dfrac{dW}{dt} = c$, so entsteht:

$$dU = Mc\,dt + d(mr) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

Dies ist eine Gleichung, welche nicht allein für den Wasserdampf, sondern auch für andere Dämpfe ihre Gültigkeit behalten muss, wenn man c und r demgemäss deutet.

Denkt man das einemal Wasser und Dampf bis zur Temperatur t erhitzt, ein andermal, unter Aufwendung derselben Wärmemenge, bis zur Temperatur t_1, und bezeichnet man mit m_1, W_1 und r_1, die zu t_1 gehörigen Werthe, so erhält man nach (48):

$$\begin{array}{c} U = MW + mr \\ U = MW_1 + m_1 r_1, \\ \hline MW + mr = MW_1 + m_1 r_1 \end{array}$$

oder

$$M(W - W_1) = m_1 r_1 - mr \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

Will man nun untersuchen, ob der gesättigte Dampf, etwa beim Zusammendrücken, sich condensirt, oder ob er dabei in den überhitzten Zustand übergeht, so muss man sich zunächst von dem Einfluss des Wassers unabhängig machen. Wir setzen daher $M = m$, weil dies der Annahme entspricht, dass zu Anfang bloss Dampf vorhanden war.

Die vorstehende Gleichung geht dann über in

$$m(W - W_1 + r) = m_1 r_1.$$

Setzt man $W + r = Q$, so entsteht:

$$m(Q - W_1) = m_1 r_1,$$

oder

$$\frac{m_1}{m} = \frac{Q - W_1}{r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

Setzt man endlich noch $r_1 = Q_1 - W_1$, so erhält man:

$$\frac{m_1}{m} = \frac{Q - W_1}{Q_1 - W_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

Für den Fall nun, dass man den Dampf zusammenpresst, wird mit t_1 auch Q_1 grösser als Q. Der Ausdruck rechts ist daher ein echter Bruch. Daraus folgt: m ist grösser als m_1: d. h. beim Zusammenpressen von m Kilogramm Dampf muss sich ein Theil des gesättigten Dampfes niederschlagen.

Man erhält aus (52):

$$\frac{m_1 - m}{m} = \frac{Q - Q_1}{r_1}.$$

Aus (45) folgt:

$$Q - Q_1 = 0{,}305\,(t - t_1).$$

Daher entsteht:

$$\frac{m_1 - m}{m} = \frac{0{,}305\,(t - t_1)}{r_1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

oder für eine unendlich kleine Volumenänderung ist

$$m - m_1 = dm, \; r_1 = r,$$
$$t_1 - t = dt \text{ zu setzen.}$$

Man erhält daher:

$$\frac{-\,dm}{m} = \frac{-\,0{,}305\,dt}{r},$$

oder

$$dm = \frac{0{,}305\,.\,m\,dt}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Auch aus der vorigen Gleichung ist ersichtlich, dass mit einer durch Zusammenpressen erzeugten Erhöhung der Temperatur des gesättigten Dampfes eine theilweise Condensation verbunden sein muss.

Wenn gesättigter Dampf sich ausdehnt, so findet das Entgegengesetzte des vorhin bestimmten Falles statt: Gesättigter Dampf geht daher bei der Expansion in überhitzten Dampf über.

Dieses Resultat ist sofort aus der Gleichung (53) ersichtlich, wenn man bedenkt, dass für diesen Fall $t_1 < t$ ist. Man findet dann statt (54) eine Gleichung, in welcher

dm negativ ist,

nach welcher sich die Wassermenge dm berechnen lässt, welche bei der Expansion um die Temperaturdifferenz dt von der überschüssigen Wärme der sich ausdehnenden Dampfmasse m verdampft werden könnte, wenn der Dampf mit Wasser von derselben Temperatur in Berührung wäre.

Befindet sich daher gesättigter Dampf, während er sich ohne Wärmeverlust ausdehnt, nicht mit Wasser in Berührung, so entsteht überhitzter Dampf.

In Folge dieser wichtigen Eigenschaft wird der Wasserdampf in den Cylindern von Expansionsmaschinen während der Expansion trockner als vorher, und der Wasserdampf, welcher aus dem Ventil eines Dampfkessels strömt, geht um so mehr in den überhitzten Zustand über, je höher die Span-

Wasserdampf entstehen könnte, welcher sich unausgesetzt in Berührung mit Wasser befindet und durch Expansion abkühlt.

Ich glaube aber, dass die Beweisstücke, welche Zeuner für die Nothwendigkeit der Entstehung von überhitztem Wasserdampf a. a. O. anführt, aus einer irrthümlichen Behandlung entspringen.

Denn, ohne Berücksichtigung irgend einer besonderen Annahme über das Wesen der Wärme, glaube ich, lässt sich, den Erfahrungen bei der Verdampfung gemäss, behaupten, dass die Grösse der Wassermasse im Kessel auf das Ueberhitzen des ausströmenden Dampfes von keinem Einfluss sein kann, da es der Natur des Wassers allein entspricht, überhitzten Dampf, mit dem es sich in Berührung befindet, in gesättigten Dampf zu verwandeln, indem ein Theil des Wassers selbst verdampft. Die überschüssige Wärme des Wassers wird daher in solchen Fällen zur Dampfbildung verwandt: dient also dazu, den Dampf, der sich darüber befindet, in gesättigten Dampf zu verwandeln, wenn er noch nicht das Maximum seiner Spannung erreicht haben sollte. Das umgekehrte Verfahren wird aber durch ein solches Verhalten des Wassers zu dem darüber befindlichen Dampf vollständig ausgeschlossen.

§. 33. Wenn man Wasser in Dampf von derselben Temperatur verwandelt, so wird eine bestimmte Wärmemenge latent, weil das Volumen um einen bestimmten Werth zunimmt. Während das Volumen der einzelnen Wassertheilchen zunimmt, entwickelt sich Dampf von einer ganz bestimmten Spannung. Dieser Dampf kann eine gewisse Arbeit verrichten, welche dem Product aus der Spannung und dem Volumenzuwachs gleich ist.

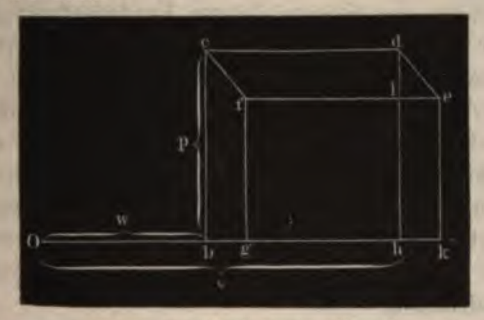
Zur Entwickelung der Beziehungen, welche zwischen der latenten Wärme, dem Dampfvolumen, der Spannung und der Temperatur gültig sind, wollen wir uns an Clapeyron's Darstellung dieses Prozesses anschliessen.

Denkt man die Gewichtseinheit Wasser vom Volumen w und der Temperatur t in einen für die Wärme undurchdringlichen ausdehnsamen Raum eingeschlossen, dann muss man auf das Wasser einen äusseren Druck p, der dem Druck

es gesättigten Dampfes für diese Temperatur gleich ist, aus-
ben, damit es nicht verdampft.

Man denke nun dem Wasser Wärme zugeführt, dann
ngt es an zu verdampfen, und, wenn wir annehmen, wir
rächten das Wasser mit einem Körper A, der die Tempe-
tur t hat, in Berührung, so wird A als eine Wärmequelle
nzusehen sein, welche unausgesetzt Dampf von derselben
pannung p erzeugt. Während alles Wasser verdampft ist,
ag das Volumen von w auf v zugenommen haben. Die Span-
ung bleibt während der Dampfbildung bei derselben Tem-
eratur t constant.

Die Linie, welche durch die Endpunkte der Spannungen
estimmt ist, wird daher eine zur Abscissenaxe parallele ge-
ade Linie cd sein.



Denkt man jetzt die Wärmequelle A entfernt und ge-
tattet dem Dampf sich jetzt ohne Wärmezuführung von h
is k auszudehnen, dann wird, bei einer unendlich kleinen
usdehnung, seine Spannung um dp, und seine Temperatur
m dt abnehmen. Die Spannung $p - dp$ sei durch die Linie
k dargestellt.

Denkt man jetzt den Dampf zusammengedrückt, so dass
ein Volumen von Ok bis auf Og abnimmt, während seine
emperatur unausgesetzt constant auf $t - dt$ gehalten wird,
ann wird die Linie ef, welche durch die Endpunkte der
pannungen bestimmt wird, wieder eine zur Abscissenaxe
arallele Gerade.

Um während des Zusammendrückens die Temperatur des
ampfes constant auf $t - dt$ zu erhalten, können wir uns
inen Körper B denken, der die Temperatur $t - dt$ hat, und

während des Zusammendrückens unausgesetzt mit dem Dampf in Berührung gehalten wird, so, dass er alle dabei freiwerdende Wärme aufnimmt. Denken wir nun die Zusammendrückung so lange fortgesetzt, bis alle Wärme, welche die Quelle A für die Verdampfung hergab, an den Körper B übertragen worden ist, nehmen dann den Körper B fort, und führen ohne Wärmeabfluss die Zusammendrückung weiter, so muss die Temperatur wieder zunehmen, und, während die Temperatur von $t - dt$ auf t zunahm, muss das Wasser wieder in seinen ursprünglichen Zustand angelangt sein, so dass sein Volumen w, seine Spannung p und seine Temperatur t ist. Das Wasser hat am Ende dieses Prozesses seine ursprüngliche Wärme und seine ursprüngliche Temperatur t wieder erlangt; aber es ist während des Prozesses die Wärmemenge, welche der Körper A zur Verdampfung hergab, an den Körper B übergegangen. Durch diese Uebertragung ist eine gewisse Arbeit entwickelt worden, welche durch die Fläche $cdef$ dargestellt wird: durch diese Uebertragung ist aber auch die latente Wärmemenge r, denn das ist die Wärmemenge, welche der Körper A hergeben musste, von der Temperatur t in die niedere Temperatur $t - dt$ übergegangen.

Die Arbeit lässt sich daher einmal durch Berechnung der Fläche und ein anderesmal nach den Grundsätzen der Wärmetheorie ausdrücken.

Wenn man die unendlich kleinen Werthe zweiter Ordnung vernachlässigt, so ist die Fläche als ein Parallelogramm anzusehen; daher $= cd \,.\, dl$.

Es ist $cd = v - w$, und $dl = \frac{dp}{dt}\, dt$; daher gewinnt man aus der geometrischen Darstellung der geleisteten Arbeit für die Fläche den Werth:

$$A\,(v - w)\,\frac{dp}{dt}\,dt.$$

(Während $A = \frac{1}{424}$ das Wärmeäquivalent der Arbeit bezeichnet.)

Andererntheils ist nach §. 18 Gleichung (5) die Arbeit, welche eine Wärmemenge Q leistet, während die Temperatur T um dT sinkt:

$$\frac{Q\,d\,T}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Für diesen Fall ist $Q = r$, und $d\,T = dt$ zu setzen.

Daher erhält man die Gleichung:

$$A\,(v - w)\left(\frac{dp}{dt}\right) dt = \frac{r\,dt}{T},$$

oder

$$A\,(v - w)\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{r}{T} \quad \ldots\ldots \quad (56)$$

In einer ähnlichen Form wurde diese Gleichung zuerst von Clapeyron*) gegeben.

Setzt man nun, der Einfachheit halber, die Differenz aus dem Volumen v des Dampfes und dem Volumen w des Wassers, aus welcher der Dampf bei derselben Temperatur gebildet wurde, gleich u, so erhält man:

$$v - w = u \quad \ldots\ldots\ldots \quad (57)$$

Darum geht die vorstehende Gleichung über in:

$$A\,u\,\frac{dp}{dt} = \frac{r}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (58)$$

Aus dieser für die Theorie der Dämpfe höchst wichtigen Gleichung sind nun eine Menge sehr interessanter Beziehungen abgeleitet worden.

§. 34. Formt man die vorstehende Gleichung um in:

$$A\,T\,\frac{dp}{dt} = \frac{r}{u},$$

so stellt $\frac{r}{u}$ die latente Wärme der Volumeneinheit des Dampfes dar. Man findet daher, gemäss einer zuerst von

*) Nach Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 567 hat Clapeyron's Gleichung die Form $(v - w)\,\frac{dp}{dt} = \frac{r}{A\,T}$, wenn man statt $A\,T$ den Werth C einsetzt. Dieser Werth C wird von Clapeyron als eine von der Natur der Gase unabhängige Function von t bezeichnet, und vielfach die Carnot'sche Function genannt. Clausius war der Erste, welcher diese Function C als ein Product aus $A\,T$ darstellte, und die Gleichung (56), genau in derselben Form, in die „mechanische Wärmetheorie“ einführte.

Clapeyron angestellten Betrachtung, wenn man annimmt, dass die hier zunächst für Wasserdampf entwickelte Gleichung auch für andere Dämpfe gültig sei:

„dass die latente Wärme, welche gleiche Volume Dampf von verschiedenen Flüssigkeiten bei derselben Temperatur und unter dem entsprechenden Druck enthalten, proportional ist dem Coëfficienten $\frac{dp}{dt}$ des Druckes in Bezug auf die Temperatur."

Der Quotient $\frac{dp}{dt}$ ist bei der Siedetemperatur unter gewöhnlichem Luftdruck für viele Dämpfe nahezu gleich: darum lässt sich aus der vorstehenden Gleichung schliessen:

„dass die latente Wärme, welche gleiche Volume Dampf verschiedener Flüssigkeiten bei ihrer Siedetemperatur enthalten, sich wie die vom absoluten Nullpunkt (von — 273°) an gezählten Temperaturen T verhalten."

Clapeyron hat a. a. O. die Werthe, welche in der vorstehenden Gleichung vorkommen, für einige andere Dämpfe zusammengestellt. Obgleich Clapeyron damit einen anderen Zweck erreichen wollte als wir, so können sie doch, zur annähernden Vergleichung für die Resultate, welche beide Seiten der Gleichung liefern, vielleicht heute noch verwandt werden: denn obgleich alle diese Werthe früheren Versuchen entnommen sind, so sind sie heute gewiss doch noch annähernd genau richtig. Weiter wie eine annähernde Vergleichung will ich aber Nichts.

	$\frac{dp}{dt}$ b.d. Siedehitze in Kilogr. per □mtr.	Dichte des Dampfes b.d. Siedehitze. Luft = 1.	Latente Wärme r	Siedetemperatur.	$AT\frac{dp}{dt}$	$\frac{r}{u}$
Schwefeläther .	367,5	2,280	90,8	35,5	267,4	267,7
Alkohol . . .	410,24	1,258	207,7	78,8	340,4	337,9
Terpenthinöl .	344,46	3,207	76,8	156,8	349,1	318,5

Hauptsächlich sind für den Wasserdampf Versuchsresul- §. 35.
ıte innerhalb der weitesten Grenzen bekannt; darum sind
ie Resultate der vorstehenden Gleichung auch besonders für
iesen Dampf näher geprüft worden.

Durch eine leichte Umwandlung gewinnt man aus der
ɔrstehenden Gleichung:

$$Au = \frac{r}{T\frac{dp}{dt}},$$

ler, wenn man mit p auf beiden Seiten multiplicirt:

$$Apu = \frac{pr}{T\frac{dp}{dt}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (59)$$

Da nun die Werthe, welche die rechte Seite dieser Glei-
ung enthält, durch Regnault's Versuche bekannt sind, so
ıst sich darnach die ganze rechte Seite, also auch Apu be-
mmen.

Da $T = 273 + t$ ist, und da nach Regnault's Ver-
chen p und r für die Temperaturen bis 200 Grad bekannt
ıd, so kann man aus der hier angehängten Tabelle die zu-
ımmengehörigen Werthe entnehmen. Die Tabelle enthält
ner in Columne (3) die Werthe von $\frac{dp}{dt}$. Diese Werthe
ıd von 0 bis 40 Grad von Zeuner, und von 40 bis 200
ad von Clausius, wie folgt, berechnet worden.

Um z. B. den Differentialquotienten für 60 Grad zu er-
lten, wurden die Differenzen von p für 59, 60 und 61 Grad
rechnet, und das arithmetische Mittel aus beiden Differenzen
s der Differentialquotient für 60 Grad aufgezeichnet.

Man erhält dann nach Regnault:

Temperatur t.	Spannung p.	Differenzen.	$\frac{dp}{dt}$
59	142,011		
		6,775	
60	148,786		6,911
		7,048	
61	155,834		

Wenn man nun die Werthe von Apu für verschiedene Temperaturen berechnet, so wird man finden, dass diese Werthe sehr langsam mit der Temperatur wachsen, und dass die Differenzen dieser Werthe mit wachsender Temperatur abnehmen. Aus diesem Umstand zog Clausius zuerst den Schluss: dass die Dämpfe im gesättigten Zustande dem Mariotte'schen und dem Gay-Lussac'schen Gesetze nicht folgen.

Für die Gase, welche diesen beiden Gesetzen folgen, ist nämlich, nach §. 20 Gleichung (6)

$$pv = RT,$$

oder, wenn man mit A multiplicirt:

$$Apv = ART \quad \ldots\ldots\ldots \quad (60)$$

v stellt in dieser Gleichung das Volumen dar.

Da $u = v - w$ ist, so kann man w, als das Volumen des Wassers gegen v, als das Volumen des daraus gebildeten Dampfes, ohne grosse Fehlerhaftigkeit vernachlässigen.

Dann erhält man $u = v$, und, wenn man dies einsetzt, so erhält man:

$$Apu = ART \quad \ldots\ldots\ldots \quad (61)$$

Diese Gleichung müsste also auch für Dämpfe gelten, wenn sie dem Mariotte'schen und dem Gay-Lussac'schen Gesetze folgten.

Da A und R Constante sind, so müssten dann die Differenzen für gleiche Temperaturintervalle gleich werden. Da dies aber nach Columne 6 nicht der Fall ist, so schloss Clausius so, wie oben angegeben worden.

Um die Ursachen der Verschiedenheit der Gase und Dämpfe*) noch genauer kennen zu lernen, wollen wir die

*) Es mag hierbei noch erwähnt werden, dass man wenigstens einen Theil der Wärme, welche bei der Verdampfung latent wird, als wirklich vorhanden, und für die Erweiterung des Volumens nothwendig, nachweisen kann, indem man die Formeln, welche im §. 26 für die Ausdehnung eines Gases bei constanter Temperatur entwickelt worden sind, der Rechnung zu Grunde legt.

Man erhält dann nach Gleichung (27):

$$Q = Ap_1 v_1 l \frac{v_2}{v_1}.$$

Gleichung (60) umformen, und ihr dieselbe Form ertheilen, welche die Gleichung (59) hat.

Es ist nach (14):

$$AR = c - c_1,$$

daher ist

$$Apv = (c - c_1)\,T.$$

$(c - c_1)\,T$ ist eine mit der Temperatur zunehmende Wärmemenge, die wir $= Q$ setzen wollen.

Man erhält daher

$$Apv = Q = \frac{Qp}{p}$$

da nach (7),

$$p = \frac{TR}{v} \text{ ist,}$$

so erhält man

$$Apv = \frac{Qp}{T\frac{R}{v}},$$

Diese Gleichung kann nur dann genaue Resultate liefern, wenn auch für Dämpfe die Spannungen im umgekehrten Verhältniss zum Volumen stehen. Wenn man nun aus der Tabelle die Werthe für Wasserdampf setzt, so erhält man für

100^0: $r = 40{,}17\, l\, 1646 = 297{,}5$ Calorien

95^0: $r = 39{,}73\, l\, 1953{,}6 = 301{,}6$ „

90^0: $r = 39{,}31\, l\, 2331 = 304{,}8$ „ u. s. f.

Diese Werthe sind sämmtlich kleiner als die latente Wärme wirklich gefunden worden ist; aber sie müssen auch kleiner sein, denn der Formel liegt die Anschauung zu Grunde, dass die specifischen Wärmen gleicher Volume von Gasen und Dämpfen gleich sind, während in der That die specifische Wärme der Dämpfe immer grösser ist.

Eine für die Dämpfe selbst passende Formel vermag ich aber nicht anzugeben, weil das Gesetz unbekannt ist, nach dem die Spannung des Aethers in den Wärmeatmosphären, welche die Körpertheilchen umgeben, mit der Entfernung abnehmen muss.

Aus den Rechnungsresultaten kann man ersehen, dass die latente Wärme für niedrig gespannte Dämpfe zunimmt, dass daher der Gang der verschiedenen hiernach zu berechnenden Werthe mit den Werthen, welche durch Versuche für r ermittelt worden sind, übereinstimmt, und dass die Abweichungen der Rechnungs- und der Versuchsresultate nach der Richtung hin zum Vorschein kommen, nach welcher sie, der Theorie nach, erwartet werden müssen.

und da nach (8) $\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}$ ist,

so erhält man $$A p v = \frac{Q p}{T \frac{dp}{dt}} \quad \text{. . . . . (62)}$$

Wird diese Gleichung mit der (59) zusammengehalten, so erkennt man die Ursachen der Verschiedenheit des rechts stehenden Bruches in der Verschiedenartigkeit der Werthe von r und Q. Der Gang, den diese Werthe nehmen, ist gerade entgegengesetzt: denn während die latente Wärme r bei den Dämpfen mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wird die Wärmemenge Q bei den Gasen mit der Temperatur zunehmen.

§. 36. Die Gleichung (59):

$$A p u = \frac{p r}{T \frac{dp}{dt}},$$

nach welcher die Werthe der Columne 6 der Tabelle berechnet worden sind, ist für den praktischen Gebrauch sehr unbequem. Zeuner hat daher eine andere Gleichung angegeben, nach welcher $A p u$ nur noch von der Temperatur T abhängig erscheint, und welche für $A p u$ in den weitesten Grenzen fast immer genau übereinstimmende Werthe mit der vorigen Gleichung liefert. Diese Gleichung lautet:

$$A p u = B\, l \frac{T}{n} \quad \text{. . . . . (63)}$$

während B und n Constante sind. Die Werthe dieser Constanten sind:

$$B = 30{,}456, \text{ und } n = 100.$$

Nach dieser Gleichung sind die Werthe von $A p u$ berechnet, und in Columne 8 in der Tabelle angegeben.

Die gute Uebereinstimmung dieser Werthe mit denen der Columne 6 macht ein Blick auf die Tabelle ersichtlich.

Man kann daher die letzte Gleichung unbedenklich benutzen, und findet hieraus:

$$u = \frac{B\, l \frac{T}{n}}{A p} \quad \text{. . . . . (64)}$$

er, wenn man die Werthe für $B\sqrt{\frac{T}{n}}$ aus Columne 8 be-
tzt und $A = \frac{1}{424}$ einsetzt, so erhält man:

$$u = 424\,\frac{(A p u)}{p}.$$

Wenn man endlich p in Millimeter Quecksilbersäulen
ısdrücken will, entsteht:

$$u = 31{,}1826\,\frac{(A p u)}{p} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (65)$$

Nach dieser Gleichung sind die Werthe der Columne 11
rechnet worden. Da nach Gleichung (57)

$$u = v - w,$$

findet man

$$v = u + w \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (66)$$

Da v das Volumen von 1 Kilogramm Wasser bezeichnet,
elches das Dampfvolumen v von derselben Temperatur lie-
rt, so lässt sich jetzt auch das Dampfvolumen v bestimmen,
dem man w zu den vorhin berechneten Werthen von u ad-
rt. Diese Addition lässt sich aber sehr leicht ausführen,
ı das Volumen des Wassers mit der Temperatur sich nur
hr wenig ändert, und deshalb, in Rücksicht auf die ande-
n Werthe, als constant, = 0,001 Cubikmeter, angenommen
erden kann.

§. 37. Es sei eine Dampfmasse m von der Temperatur t gege-
n. Dieser Dampf sei gesättigt, und mag sich in einen für
e Wärme undurchdringlichen Raum ausdehnen, indem er
nen Kolben, der diesen Raum von einer Seite begrenzt, zurück-
hiebt. Wie im §. 31 entwickelt worden ist, geht der ge-
ttigte Dampf, während er sich ohne Wärmeverlust ausdehnt,
den überhitzten Zustand über. Um dies zu verhüten,
ollen wir annehmen, der Dampf befinde sich unausgesetzt
it Wasser von derselben Temperatur in Berührung. In die-
m Falle wird die freiwerdende Wärme unausgesetzt dazu
rwandt, von Neuem Wasser zu verdampfen, und der vor-
ındene Dampf erhält sich während der Expansion im ge-
ttigten Zustande. Während der Ausdehnung nimmt das

Volumen des Dampfes zu, aber die Spannung und die Temperatur des Dampfes werden abnehmen. Wenn die Temperatur des gesättigten Wasserdampfes abnimmt, so giebt, nach Regnault's Formel berechnet, 1 Kilogramm Dampf bei der Abkühlung um 1 Grad 0,305 Calorien, nach Aussen hin, ab: darum ist die Dampfmenge dm, welche sich bei der Expansion um die Temperaturdifferenz dt bilden kann:

$$dm = \frac{0{,}305\, m\, dt}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Dieser Ausdruck liesse sich auch aus §. 31, Gleichung (54) direct entnehmen.

Während sich der Dampf entspannt, kann er eine gewisse Arbeit verrichten. Die zu verrichtende Arbeit besteht aus zwei von einander unabhängigen Werthen:

a. aus der inneren Arbeit, und

b. aus der äusseren Arbeit.

Die innere Arbeit muss der sich ausdehnende Wasserdampf mit Nothwendigkeit immer leisten, weil die Wassertheilchen, welche als ponderable Kerne des gesättigten Dampfes anzusehen sind, sich gegenseitig anziehen, und weil man diese Molekularanziehung als eine Kraft zu überwinden hat, welche der Entfernung der Moleküle von einander Widerstand leistet. Die Molekularanziehung wird zwar bei der Ausdehnung des Dampfes abnehmen, sobald sich die Moleküle mehr und mehr von einander entfernen; aber die Abnahme wird nur allmälig vor sich gehen, und der Werth der Molekularanziehung wird sich nie auf Null reduciren, so lange noch — wie hier ausdrücklich angenommen worden — gesättigter Wasserdampf vorhanden ist. Da wir die Grösse der Molekularanziehung weder für irgend einen Anfangspunkt kennen, noch wissen, wie dieselbe mit der Entfernung der Moleküle von einander abnimmt, so lässt sich diese innere Arbeit des Dampfes so ohne Weiteres nicht bestimmen.

Eine äussere Arbeit braucht der sich ausdehnende Wasserdampf nicht immer zu leisten; denn man könnte sehr leicht den gesättigten Wasserdampf in einen leeren Raum strömen lassen, und er würde am Ende der Expansion sich ganz genau in demselben Zustande befinden, welchen er erreicht, wenn er unter Verrichtung irgend einer Arbeit, un-

ter sonst gleichen Umständen, einen beweglichen und belasteten Kolben zurückschiebt. Also, die Wärmemenge, die Temperatur und die Spannung des expandirten Wasserdampfes sind im Endzustand immer gleich, wenn man von demselben Anfangszustand ausgeht und dasselbe Endvolumen erreicht hat: denn nach dieser Theorie sind die äusseren Umstände, unter denen die Expansion geschieht, ohne Einfluss auf die Constitution des Dampfes: da die Wärmemenge, welche der gesättigte Dampf besitzt, eine unveränderliche Grösse ist.

Die äussere Arbeit, welche der gesättigte Wasserdampf während der Ausdehnung leistet, ist daher im Allgemeinen als eine veränderliche Grösse anzusehen, deren kleinster Werth Null ist, und deren Maximum von der physikalischen Beschaffenheit des Dampfes selbst abhängig erscheint.

Dieses Maximum der äusseren Arbeit lässt sich nun für gesättigten Wasserdampf, der sich ausdehnt ohne Wärme nach Aussen abzugeben, und der sich immer im gesättigten Zustande erhält, sehr leicht bestimmen.

Denn, bezeichnet m die Dampfmasse, p die Spannung und V das Volumen, so hat man die unendlich kleine Arbeit (dE), welche während der Expansion um das Volumen dv geleistet wird:

$$dE = p\,dV \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (67)$$

Das Volumen der Gewichtseinheit Dampf haben wir früher, in (57), mit $u + w$ bezeichnet, während u die Volumenvermehrung in Folge der Dampfentwickelung, und w das nahezu constante Volumen des vorher vorhandenen Wassers bezeichnet.

Man erhält daher die Gleichung:

$$V = m\,(u + w).$$

Da wir w als Constante behandeln können, so ist:

$$dV = d\,(mu) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (68)$$

Wird dieser Werth in (67) eingesetzt, so erhält man die unendlich kleine Expansionsarbeit:

$$dE = p\,d\,(mu),$$

oder

$$dE = d\,(mpu) - mu\,\frac{dp}{dt}\,dt.$$

Setzt man nun nach (58) statt $u \frac{dp}{dt}$ den Werth $\frac{r}{AT}$, so entsteht, nach einer kleinen Umformung:

$$A\,dE - A\,d(mpu) = -\frac{mr}{T}\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

Betrachtet man nun diese Gleichung genauer, so wird man finden, dass die linke Seite die Differentiale der Arbeiten enthält, welche während der Expansion und während der Entwickelung des Dampfes geleistet werden, und dass die rechte Seite eine Wärmemenge mr enthält, welche bei der Temperaturänderung dt und der Anfangstemperatur T diese Arbeit leistet.

Da mr die latente Wärme des vorhandenen Dampfes bezeichnet, so finden wir sofort: dass nur die latente Wärme bei der Arbeitsleistung des gesättigten Wasserdampfes in Betracht kommt. Da diese Gleichung ihren Werth behält für alle Fälle, wo sich die Gleichung (58) als richtig erweist, so wird der Satz, dass nur die latente Wärme des Dampfes bei der Arbeitsleistung in Betracht kommt, wahrscheinlich auch für alle anderen Dämpfe gültig sein.

(Dass die beiden Differentiale in der vorstehenden Gleichung negativ erscheinen, rührt daher, weil mpu sowohl als auch $\frac{r}{T}$, welches eine Temperaturfunction ist, in Folge der mit der Expansion stattfindenden Temperaturabnahme abnehmen, so dass die Integrale davon für irgend zwei Grenzen bei der Ausdehnung des Dampfes wieder positiv werden.)

§. 38. Es ist von dem allergrössten Interesse, die Uebereinstimmung der beiden Seiten der letzten Gleichung nach den Daten, welche sich aus den Versuchsresultaten ergeben, zu prüfen: denn wir haben aus der Zusammensetzung dieser Gleichung geschlossen, dass nur die latente Wärme bei der äusseren Arbeitsleistung des gesättigten Wasserdampfes in Betracht kommt, dass also nur ein Theil von der im Dampf enthaltenen Wärme zur Erzeugung der äusseren Arbeit gebraucht wird. Die gewonnenen Resultate werden ferner als Grund-

lagen benutzt werden, welche die Bestimmung der inneren Arbeit und die Berechnung der Molekularanziehung für bestimmte gegebene Fälle möglich machen. Endlich wird die vorstehende Gleichung noch zur Berechnung der Expansionsarbeit des Dampfes bei Dampfmaschinen benutzt werden. Aus allen diesen Gründen soll die Gültigkeit dieser Gleichung durch Berechnung beider Seiten derselben geprüft, und nach der Uebereinstimmung der Resultate für eine grosse Reihe von Versuchsresultaten beurtheilt werden.

Man erhält schon eine genügende Genauigkeit, wenn man annähernd statt des Temperaturintervalles dt 1 Grad setzt. Wenn man nun statt d die Bezeichnung Δ für diese Differenzen einführt, und wenn man endlich die Dampfmasse m, mit welcher die Expansion um 1 Grad Temperaturdifferenz vorgenommen werden soll, gleich 1 setzt, also für eine Expansion innerhalb so enger Grenzen als constant ansieht, so erhält man aus (69):

$$A\Delta E - A\Delta(pu) = -\frac{r}{T}\Delta t.$$

Was die Arbeit $A\Delta E$ anbetrifft, welche die Dampfmasse 1 leistet, während sich der Dampf ausdehnt, ohne Wärme nach Aussen hin abzugeben oder von dort zu empfangen, so lässt sich dieselbe für zwei Temperaturen, welche nur um 1 Grad von einander verschieden sind, annähernd genau berechnen, indem man die Differenzen der Volume des gesättigten Wasserdampfes für zwei aufeinanderfolgende Temperaturen nimmt, und mit der mittleren Spannung, die während der Ausdehnung geherrscht hat, multiplicirt. Die Volume für zwei aufeinanderfolgende Temperaturen sind aber nach der früheren Entwickelung gemäss der Gleichung (65) bekannt.

Die Spannungen des gesättigten Wasserdampfes für zwei aufeinanderfolgende Temperaturen sind, nach Regnault's Versuchen, ebenfalls bekannt, so dass sich die mittlere Spannung daraus berechnen lässt. Die Columnen 1, 2, 3, 4, 5 der auf S. 87 stehenden Tabelle enthalten diese Werthe für die davor bemerkten Temperaturen.

Das zweite Glied der Gleichung $- A\Delta(pu)$ lässt sich aber ebenfalls nach der früher angegebenen Gleichung (63)

als die Differenz der Werthe Apu für zwei aufeinanderfolgende Temperaturen berechnen. Die Columnen 6 und 7 enthalten diese Werthe.

Die ganze linke Seite der Gleichung liefert daher Werthe, welche in der Columne 8 durch die Summen (5 + 7) dargestellt werden.

Die rechte Seite der Gleichung $-\frac{r}{T}\varDelta t$ lässt sich nun ebenfalls leicht berechnen, indem man die Temperaturdifferenz $\varDelta t = 1$, $T = 273 + t$ setzt, und die latente Wärme des Dampfes, welche nach Regnault's Versuchsresultaten bekannt ist, für zwei aufeinanderfolgende Temperaturgrade als Constante behandelt. Die Ausführung der Rechnung liefert dann die Werthe der Columne 9.

Man erhält dann für gesättigten Wasserdampf innerhalb der Temperaturgrenzen von 180 bis 40 Grad folgende Werthe.

Temperaturen des Wasserdampfes °C.	Volumen.	Volumendifferenzen für 1° C.	Spannungen des Dampfes. Kilogramm per □ mtr.	Mittlere Spannungen.	Expansionsarbeit für 1° C. $A \Delta E.$	$Apu.$	Differenzen für $Apu.$ $- A \Delta pu.$	Werthe der linken Seite d. Gleichung. (5 + 7)	Werthe der rechten Seite d. Gleichung $\frac{r}{T}$
180	0,1901	0,0041	102609	101441	0,981	46,01	0,07	1,051	1,058
179	0,1942		100274			45,94			
150	0,3824	0,0098	48695	48048	1,110	43,92	0,07	1,180	1,184
149	0,3922		47401			43,85			
120	0,8711	0,0268	20287	19964	1,262	41,68	0,07	1,332	1,328
119	0,8979		19642			41,61			
100	1,6449	0,0564	10334	10152	1,350	40,09	0,08	1,430	1,438
99	1,7013		9971			40,01			
80	3,3778	0,1316	4822,2	4726	1,467	38,41	0,09	1,557	1,559
79	3,5094		4629,8			38,32			
60	7,6778	0,3475	2023,1	1977	1,611	36,64	0,09	1,701	1,695
59	8,0253		1931,0			36,55			
40	19,735	1,031	746,57	727,08	1,768	34,75	0,1	1,868	1,849
39	20,766		706,60			34,65			

Man erkennt aus den gegenüberstehenden Werthen der beiden letzten Columnen, dass die Differenzen der beiden Seiten der Gleichung höchstens um 0,02 Calorien = 8 Meterkilogramm von einander abweichen. Diese Abweichungen sind daher mit Rücksicht darauf, dass die ganze Rechnung nur eine Annäherungsbestimmung ist, als klein zu bezeichnen.

§. 39. Durch eine leichte Umformung erhält man aus der Gleichung (69):

$$AdE - [(Apu)\,dm + md(Apu)] = -\frac{mr}{T}dt.$$

Da nach der Gleichung (63)

$$Apu = B\,l\,\frac{T}{n}$$

ist, so erhält man, da $dT = dt$ ist,

$$d(Apu) = \frac{B}{T}\,dt.$$

Werden diese Werthe eingesetzt, und wird der negative Ausdruck von links nach rechts geschafft, so entsteht*):

$$AdE = B\,l\,\frac{T}{n}\,dm - m\,\frac{(r-B)}{T}\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (70)$$

Denkt man endlich noch aus der Gleichung (54)

$$dm = \frac{0{,}305\,m}{r}\,dt$$

gesetzt, so erhält man die Expansionsarbeit:

$$AdE = m\left(\frac{0{,}305\,B}{r}\,l\,\frac{T}{n} - \frac{r-B}{T}\right)dT \quad . \quad . \quad . \quad (71)$$

Da r als eine Temperaturfunction bekannt ist, und B und n Constante sind, so wird man die Expansionsarbeit für gegebene Grenzen immer berechnen können.

§. 40. Nachdem wir gezeigt haben, dass die äussere Arbeit, welche der gesättigte Wasserdampf während seiner Ausdehnung zu leisten vermag, allein von der latenten Wärme geleistet wird, dass also die latente Wärme des Dampfes

*) Diese Gleichung findet man, genau in derselben Form, von Zeuner in dessen „Wärmetheorie" angegeben.

allein von der Molekularanziehung der Massentheilchen als unabhängig erscheint, müsste man es vorziehen, die latente Wärme, weil sie während der Dampfbildung und während der Entspannung allein eine äussere Arbeit leistet, „Arbeitswärme" zu nennen, oder, da sie in ihren Arbeitswirkungen nach Aussen hin durch die Molekularanziehung als nicht gebunden erscheint, während der ganze andere Theil der Gesammtwärme in seiner Arbeitswirkung dadurch gebunden ist, so könnte man die jetzt herrschende Bezeichnung sehr zweckmässig umkehren, und die latente Wärme als „freie Arbeitswärme", dagegen den anderen Rest der Gesammtwärme als „gebundene Arbeitswärme" bezeichnen. Die Möglichkeit, die Gesammtwärme in zwei Theile zu zerlegen, von denen ein jeder Theil für sich betrachtet werden kann, lässt sich nun, unserer Auffassung über das Wesen der Wärme gemäss, wie folgt von vornherein erklären.

Wir haben im ersten Capitel angeführt, dass ein unendlich kleines Wärmeatom durch das Product aus der Dichtigkeit, welche immer der abstossenden Kraft proportional ist, und dem Volumen dv, welches es einnimmt, also durch pdv, gemessen wird. Die Spannung p denke man nun in zwei Theile $(p' + p'')$ zerlegt, so dass der eine Theil p' gerade hinreicht, der Molekularanziehung das Gleichgewicht zu halten, während p'' als freie Spannung nach Aussen hin wirksam bleibt.

Dann erhält man

$$p\,dv = (p' + p'')\,dv,$$

oder

$$p\,dv = p'\,dv + p''\,dv.$$

Wenn man nun die Gesammtwärme des Dampfes mit U, die latente Wärme mit r, und den Rest $U - r$ mit W bezeichnet, so ist

$$\left.\begin{aligned} dU &= p\,dv \\ dr &= p'\,dv \\ dW &= p''\,dv \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (72)$$

§. 41. Da bei der Ausdehnung des gesättigten Wasserdampfes die latente Wärme des Dampfes sich nicht allein entspannt, sondern, da die Gesammtwärme des Dampfes an dieser Ent-

spannung Theil nimmt und von einem höheren in einen niederen Temperaturzustand übergeht, so wird man, den Grundsätzen dieser Wärmetheorie gemäss, auch die innere Arbeit berechnen können, indem man von der Arbeit, welche die Gesammtwärme bei der Entspannung leistet, die Arbeit, welche die latente Wärme leistet, subtrahirt.

Es ist zwar, nach Regnault's Versuchen, bekannt, dass die Wärmemenge, welcher 1 Gewichtseinheit Wasser von Null Grad zugeführt werden muss um daraus gesättigten Dampf von t Grad zu bilden, nach der Gleichung:

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\ t$$

berechnet werden kann: aber es ist nicht allein diese Wärmemenge, welche sich in dem Dampf von t Grad befindet, sondern es muss noch die Wärmemenge, welche das Wasser bei Null Grad schon hatte, hinzu addirt werden, um den Werth für die Gesammtwärme des gesättigten Dampfes zu finden.

Die Wärmemenge, welche für die Constitution des Wassers von Null Grad nothwendig ist, lässt sich, wegen mangelnder Versuchsresultate, nur annähernd genau bestimmen.

Wenn, nach Person, die specifische Wärme des Eises $= 0{,}504$ gerechnet wird, und wenn wir vorläufig diesen Werth als eine Constante behandeln, so erhält man:

die Wärmemenge des Eises bei $0^0 = 0{,}504 . 273 = 137{,}592$
die Schmelzwärme des Eises ist $= 79$

die Gesammtwärme des Wassers bei 0^0 . $Q_1 = 216{,}592$.

Wird daher die Gesammtwärme des gesättigten Wasserdampfes bei t Grad mit U bezeichnet, so erhält man:

$$U = Q + Q_1,$$

oder

$$U = 823 + 0{,}305\ t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (73)$$

Da nun bei der Expansion des gesättigten Wasserdampfes die Temperatur sinkt, so wird bei einer unendlich kleinen Expansion die Temperatur um dT sinken. Da man bei jeder Theorie über die Wärme nur eine Grundansicht über das Wesen derselben haben kann, so müssen wir, bei der

Expansion des gesättigten Wasserdampfes, auch zugestehen, dass die **Gesammtwärme** U sich immer in demselben Zustande befindet, und deshalb nicht theilweise, sondern ganz bei der Expansion in einen niederen Temperaturzustand übergeht. Die (innere und äussere) Arbeit, welche die Wärmemenge U leistet, während, durch Expansion, die Temperatur um dT sinkt, ist nach §. 19 Gleichung (5):

$$= \frac{U dT}{T}.$$

Wird hiervon die äussere Arbeit

$$\frac{r\,dT}{T}$$

subtrahirt, so erhält man die **innere Arbeit**

$$dL = \frac{U dT}{T} - \frac{r\,dT}{T}$$

$$= (Q_1 + Q - r)\,\frac{dT}{T}.$$

Nach §. 30 ist $Q - r = W$.

Wenn man daher nach Gleichung (44)

$$W = 1{,}013\; t,$$

und

$$Q_1 = 216{,}592$$

setzt, so erhält man die **innere Arbeit**

$$dL = \frac{(216{,}592 + 1{,}013\; t)\; dT}{T}$$

Bezeichnet daher T_2 die Anfangs- und T_1 die Endtemperatur für die Expansion, so findet man die **innere Arbeit**, welche während der Ausdehnung des Dampfes verrichtet wird, indem man das Integral für die angegebenen Temperaturgrenzen nimmt:

$$L = 1{,}013\;(T_1 - T_2) - 60\; l\,\frac{T_1}{T_2} \quad . \;\; . \;\; . \;\; . \quad (74)$$

§. 42

Es verursacht durchaus keine Schwierigkeiten, nach der vorstehenden Gleichung die innere Arbeit für irgend zwei Temperaturgrenzen zu berechnen. Von besonderem Interesse ist es, die innere Arbeit des sich ausdehnenden gesättigten Wasserdampfes für zwei recht nahe **aneinander liegende**

Temperaturen zu bestimmen; denn man kann aus die inneren Arbeit die Grösse der Molekularanziehung der Dam moleküle finden. Man wird nämlich für Temperaturen, nur um 1 Grad differiren, den Mittelwerth der Molekul anziehung finden, indem man die nach der Gleichung (berechnete innere Arbeit durch das Volumen, um welc sich der Dampf während der Expansion ausgedehnt hat, vidirt: denn die innere Arbeit besteht eben darin, die Mo kularanziehung durch alle Punkte des sich erweiternd Volumens während der Expansion zurückzuschieben.

Die Werthe für die innere Arbeit des gesättigten Wass dampfes in Calorien ausgedrückt und nach der Gleichu (74) berechnet, so wie die Werthe für die Molekularanz hung aller Massentheile des gesättigten Wasserdampfes, welc 1 □ Meter bedecken, nach der eben gegebenen Mittheilu berechnet, sind für einige besondere Fälle in der nachsteh den Tabelle enthalten.

Expansion für die Temperaturen ° C.	Innere Arbeit in Calorien.	Molekularanziehung	
		per □ Meter in Kilogr.	in Atmosphär.
180 bis 179	0,980	101344	9,784
150 bis 149	0,871	37684	3,646
120 bis 119	0,860	13605	1,316
100 bis 99	0,852	6405	0,606
60 bis 59	0,832	1015	0,098
40 bis 39	0,821	337	0,033

Man erkennt aus den vorstehenden Werthen der Tabel wenn man die Molekularanziehung mit der äusseren Spa nung des gesättigten Wasserdampfes, für dieselben Tempe turen gerechnet, vergleicht, dass die Molekularanziehu bei etwa 180 Grad der äusseren freien Dampfspannung gle ist, und von da ab mit der Temperatur stärker abnimmt diese. Der Einfluss der Molekularanziehung des gesättig Wasserdampfes wird daher immer geringer werden, je kl ner die Spannung und je niedriger die Temperatur des Da

pfes ist. Dies Resultat stimmt auch ganz mit dem Verhalten des Wasserdampfes bei niedrigen Temperaturen überein.

Statt in der Weise, wie es vorhin angegeben worden ist, die Molekularanziehung zu bestimmen, kann man auch aus dem Verhältniss der latenten Wärme (welche die äussere Arbeit bestimmt) zu dem Rest der Gesammtwärme (welcher die innere Arbeit bestimmt) die Molekularanziehung berechnen, wenn man die äussere Dampfspannung als gegeben betrachtet.

Man findet dann für die Temperatur t und für die äussere Dampfspannung p die Molekularanziehung

$$= \frac{r}{U - r}\, p \quad \ldots \ldots \quad (75)$$

Wird statt r aus Gleichung (47) und wird für U aus Gleichung (73) der Werth gesetzt, so erhält man die Molekularanziehung:

$$= \frac{607 - 0{,}708\, t}{216 + 1{,}013\, t}\, p \quad \ldots \ldots \quad (76)$$

Da nun p nach Regnault's Versuchen bekannt ist, so wird man nach dieser Gleichung die Molekularanziehung für jede Temperatur berechnen können. Wenn wir diese Berechnung für Null Grad ausführen, so entsteht:

die Molekularanziehung $= 1{,}633^{mm} = 0{,}00215$ Atm.

Es sind mir keine Versuche bekannt, die zum Zweck der Bestimmung der Molekularanziehung der Dampftheile unternommen worden wären: die erhaltenen Rechnungsresultate können daher auch nicht auf ihre Uebereinstimmung mit den Versuchsresultaten geprüft werden. Höchst wahrscheinlich sind die Gleichungen (73) bis (76) in den Zahlenwerthen nicht ganz genau, weil angenommen worden ist, dass die specifische Wärme des Eises constant und gleich 0,504 ist. Da mir für andere Körper nicht genügende Versuchswerthe über die Bestimmung der specifischen Wärme im festen, flüssigen und dampfförmigen Zustande, sowie über die latente Wärme, zu Gebote stehen, so unterlasse ich die Ausführung einer ähnlichen Berechnung über die Molekularanziehung der Dampftheilchen anderer Körper.

Nach der „mechanischen Wärmetheorie“ muss angenommen werden, dass bei der Expansionsarbeit des gesättigten

Dampfes in Dampfmaschinen eine theilweise Condensation des arbeitenden Dampfes stattfindet, weil man die aus der Condensation frei werdende Wärme nothwendig braucht, um sie der bei der Ausdehnung des Dampfes verrichteten und der Natur des Dampfes nach sehr bedeutenden Arbeit, als verbraucht, äquivalent setzen zu können. Die Wärmemenge, welche der „mechanischen Wärmetheorie“ nach für die Expansionsarbeit so nothwendig wird, ist so bedeutend, dass sie schon in gewöhnlichen Fällen etwa 80 Proc. der Expansionsarbeit zu leisten hat. Wir können uns gar keine andere Ursache dieser Condensation denken, als dass sie sich aus den Consequenzen der „mechanischen Wärmetheorie“ ergiebt. Denn wenn man zugeben muss, dass die Molekular-Anziehung mit der Entfernung der Moleküle abnimmt, so liegt in der Anziehung der Moleküle kein Grund für die Condensation während der Expansion, und wenn man berücksichtigt, dass die Wärmemenge des dichteren Wasserdampfes grösser ist als die des dünneren, dass also die vorhandene Wärme zur Erhaltung alles gesättigten Dampfes in dem dampfförmigen Zustande mehr wie ausreicht, so liegt in der Wärme ebenfalls kein Grund für die Condensation. Einen anderen inneren Grund für die Condensation giebt es aber nicht.

Wollte man aber nach der mechanischen Wärmetheorie die Arbeit in den Expansionscylindern der Dampfmaschinen berechnen, so müsste man auch noch die innere Arbeit des Dampfes während seiner Ausdehnung, die keineswegs als unbedeutend angenommen werden kann, mit in Rechnung ziehen. In Folge dessen würde noch eine verstärkte Condensation stattfinden müssen, um aus der dabei frei werdenden Wärme den Aequivalentwerth für die so geleistete innere Arbeit zu gewinnen. Ich kenne keinen Schritt, der in dieser Richtung in der mechanischen Wärmetheorie gethan wäre.

§. 43. Eine sehr wesentliche Anwendung gewinnen die Grundlehren der Wärmetheorie bei der Berechnung der Dampfmaschinen. Indem man den Prozess der Dampfbildung in den Kesseln, der Dampfbenutzung in den Cylindern und der Dampfableitung, sei es in einen Condensator, sei es in die

Atmosphäre, verfolgt, erkennt man, dass dabei die Wärme, welche in den Feuerungen entwickelt worden ist, in dem nutzbaren Theile, zunächst zur Erhitzung des Wassers und zur Bildung von Dampf verwandt wird, und dass dieser Dampf dann, als Träger der Wärme, sei es mittelst seiner Expansionswirkung, sei es ohne dieselbe, verwandt wird. Die in den vorhergehenden Paragraphen entwickelten Gleichungen müssen daher bei der Berechnung der Kraftentwickelung des Wasserdampfes in den Dampfmaschinen ihre Gültigkeit behalten. Durch die Dampfmaschinen kann man nur die „äussere Arbeit" des Dampfes gewinnen, da die „innere Arbeit" durch die Molekularanziehung absorbirt wird und daher nach Aussen hin unwirksam ist. Als den Theil der Gesammtwärme des Dampfes, welchen die äussere Arbeit leistet, haben wir die „latente Wärme" des Dampfes gefunden. Die Arbeit, welche die latente Wärme leistet, haben wir unter zwei verschiedenen Umständen betrachtet, indem wir die Arbeit berechneten, welche die latente Wärme bei der Dampfbildung dadurch leistet, dass sie überhaupt an die Wassertheilchen übergeht, und indem wir die Arbeit berechneten, welche die latente Wärme bei der Expansion des Dampfes dadurch leistet, dass sie aus einem höheren in einen niederen Temperaturzustand übergeführt wird.

Die Arbeit, welche die latente Wärme bei der Dampfentwickelung leistet, wird in den Dampfmaschinen, die mit Volldruck, also ohne Expansion, arbeiten, nutzbar gemacht.

Die Arbeit, welche die latente Wärme bei der Dampfexpansion leistet, wird in den Dampfmaschinen, die mit Expansion arbeiten, nutzbar gemacht. Die Arbeit der Volldruckmaschinen ist daher, gemäss den Bestimmungen des §. 36, für die Gewichtseinheit gerechnet:

$$Apu = B\, l \frac{T}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (63)$$

während $B = 30{,}456$, und $n = 100$ zu setzen ist.

Die Arbeit der Expansion für die Temperaturdifferenz dt ist, gemäss den Bestimmungen des §. 39, für die Dampfmasse m gerechnet:

$$AdE = B\, l \frac{T}{n}\, dm - m \frac{(r - B)}{T}\, dt \quad . \quad . \qquad (70)$$

Beide Arbeiten sind in Wärmeeinheiten ausgedrückt. Nimmt man als Gewichtseinheit 1 Kilogr., so muss man mit $\frac{1}{A} = 424$ multipliciren, um die Arbeit in Meterkilogrammen zu erhalten. Nimmt man als Gewichtseinheit das preussische Pfund gleich $1/2$ Kilogr., so muss man mit $\frac{1}{A} = 1350$ multipliciren, um die Arbeit in Fusspfunden ausgedrückt zu erhalten. Der grösseren Allgemeinheit halber werden wir aber das Messen der Arbeiten nach Wärmeeinheiten beibehalten.

§. 44. Die letzte der beiden vorstehenden Gleichungen ist von einer Form, welche in der Anwendung viele Unbequemlichkeiten nach sich zieht. Zum Zweck der praktischen Anwendung bei der Berechnung der Expansionswirkung des Dampfes in den Dampfmaschinen wollen wir dieselbe daher umwandeln, indem wir bei der Vereinfachung auf die Zusammensetzung der Gleichung, und auf die besonderen Umstände, welche bei der Wirkung des Dampfes in den Dampfmaschinen auftreten, Rücksicht nehmen.

Der Factor dm bezeichnet die unendlich kleine Dampfmasse, welche während der Expansion des Dampfes um dT in Folge der freiwerdenden Wärme gebildet werden kann, wenn keine Wärme nach Aussen hin verloren geht. Dieser Factor ist immer sehr klein, und da in der Wirklichkeit die Dampfcylinder stets Wärme nach Aussen hin abgeben, so können wir mindestens diesen Wärmeverlust der Wärmemenge gleichsetzen, welche bei der Expansion frei wird. Wir können daher die Dampfentwickelung dm, welche während der Expansion in Dampfcylindern stattfindet, gleich Null setzen; also annehmen, dass während der Expansion des Dampfes in Dampfcylindern die Dampfmenge unverändert bleibt*).

Unter dieser Voraussetzung erhält man die Expan-

---

*) In den meisten Fällen kann man den Wärmeverlust des Dampfes in den Cylindern gewiss noch grösser annehmen, so, dass dann in den Cylindern eine theilweise Condensation während der Expansion stattfindet.

ionsarbeit des Dampfes in Dampfmaschinen für das 'emperaturintervall dt und bezogen auf die Ge-richtseinheit (indem man $m = 1$ setzt):

$$-\frac{(r - B)}{T} dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (77)$$

Wenn man $r = 607 - 0{,}708\, t$, und $B = 30{,}456$, den §. 30 und 36 gemäss, setzt, so entsteht:

die Expansionsarbeit der Gewichtseinheit

$$= -\frac{(566{,}544 - 0{,}708\, t)}{273 + t} dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (78)$$

Für die Expansion innerhalb der Temperaturgrenzen T_1 md T_2 erhält man daher

die Expansionsarbeit der Gewichtseinheit

$$= 760\, l \frac{T_1}{T_2} - 0{,}708\, (T_1 - T_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79)$$

Nach dieser Formel sind die Werthe für die Expansions-rbeit bei 1 Grad Temperaturdifferenz in der angehängten 'abelle, Columne (12), berechnet worden.

Man erkennt aus der Tabelle, dass die nutzbare Expan-ionsarbeit für 1 Grad Temperaturdifferenz zunimmt, während ie Temperatur des arbeitenden Dampfes geringer wird.

Für die practische Anwendung wird es genügen, wenn ıan statt $l\, T$ aus der vorstehenden Formel einen Mittel-'erth setzt. Innerhalb der Temperaturgrenzen von 180 bis) Grad empfiehlt sich, nach Zeuner,

$$l\, T = 5{,}665 + 0{,}00255\, t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (80)$$

enn wenn man beide Seiten dieser Gleichung berechnet,) erhält man

Für lie Temperaturen $t =$	$l\, T$	$5{,}665 + 0{,}00255\, t$	Differenzen
180	6,116	6,104	+ 0,0120
150	6,0475	6,0475	0,0000
120	6,9740	6,9710	0,0030
100	5,9232	5,9200	0,0032
60	5,8082	5,8180	— 0,0098

Wird daher dieser Werth statt $l\,T$ in die Formel (7
eingesetzt, so erhält man die Arbeit in Dampfmaschinen

für die Expansion der Gewichtseinheit

$$= 1{,}23\ (t_1 - t_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8$$

während t_1 die Anfangs- und t_2 die Endtemperatur bezeic
net. In Arbeitseinheiten erhält man daher die Expansior
arbeit für 1 Kilogramm

$$= 521{,}52\ (t_1 - t_2)^{\text{m. klg.}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8$$

und die Expansionsarbeit für 1 Pfund (preuss.)

$$= 1660\ (t_1 - t_2)^{\text{Fsspf.}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8$$

Beispiel. Es soll die Expansionsarbeit von $^1/_2$ Kilo
(= 1 Pfund preuss.) gesättigtem Wasserdampf berechnet we
den, der sich in einem Dampfcylinder so ausdehnt, dass d
Dampfmasse unverändert bleibt. Der Dampf mag zu Anfa
der Expansion 150 Grad, zu Ende derselben 100 Grad Te
peratur besitzen.

Man erhält die Arbeit in Wärmeeinheiten

nach der genauen Formel (79)

= 60,205 Wärmeeinheiten,

nach der Annäherungsformel (81)

= 61,5 Wärmeeinheiten.

In Arbeitseinheiten erhält man daher

nach (79) . . . . . 81276,7 Fusspfund,

nach (81) . . . . . 83025 Fusspfund.

Zweiter Theil.

Chemische Beziehungen.

Viertes Capitel.

§. 45. Die vorstehend entwickelten Grundzüge der atomisti-
hen Wärmetheorie enthalten zugleich eine bestimmte Hy-
)these über das Wesen der materiellen Constitution der
örper. Diese Hypothese schliesst sich der von Dalton auf-
stellten „atomistischen Theorie", wie solche in den chemi-
hen Lehrbüchern verzeichnet ist, auf das Innigste an, und
stattet sowohl nach Innen Ergänzungen, als auch nach
ussen hin, in physikalischer Beziehung, einen weiteren Aus-
u derselben. Jeder Körper kann aus unendlich vielen
tomen zusammengesetzt angesehen werden. Die einzelnen
tome sind sehr klein, sie enthalten einen ponderablen Kern,
welchem alles Wägbare angehäuft ist, und eine Wärme-
tmosphäre, welche den ponderablen Kern umgiebt. Das
olumen, der ponderable Kern, ist im Verhältniss zu dem
olumen seiner Wärmehülle als sehr klein anzusehen. Dies
erhältniss liefert die kleinste Zahl bei dem gasförmigen
ustand der Körper, und es erreicht seinen grössten Werth
ei dem festen Aggregatzustande der Körper.

Die Materie eines ponderablen Kernes hat bei den Ato-
en noch dieselbe Zusammensetzung, die der Materie des
anzen Körpers zukommt. Ein chemisch einfacher Stoff,

z. B. Eisen, liefert daher Atome, deren ponderable Kerne materielle Eisentheile sind, und ein chemisch zusammengesetzter Körper, z. B. Eisenoxyd, liefert Atome, deren ponderable Kerne die materielle Substanz des Eisenoxyds enthalten. Die materielle Umänderung der Substanz kann daher nur durch die Umlagerung der Materie jedes ponderablen Kernes der Atome eines Körpers hervorgebracht werden. Es ist bekannt, dass durch die chemische Wirkung mehrerer Körper auf einander, durch den elektrischen Strom und durch Wärme eine solche Veränderung in der ponderablen Substanz eines chemisch zusammengesetzten Körpers hervorgebracht werden kann; aber ebenso bekannt ist, dass man durch eine mechanische Zertheilung nicht soweit gelangt. Kalk ist ein aus Sauerstoff und Calcium zusammengesetzter Körper. Die ponderablen Kerne der Kalkatome enthalten daher auch Sauerstoff und Calcium in denselben Gewichtsverhältnissen wie der Kalk. Wenn man ein Stück Kalk durch ein scharfes Messer theilt, die Theile abermals zerschneidet u. s. f.; man behält immer Kalk. Was ist der Grund dafür, dass die Theile immer materiell gleichartig bleiben, und dass man niemals wird hoffen können, durch einen letzten Schnitt in die Kalkatome auf der einen Seite des Messers den Sauerstoff und auf der anderen Seite das Calcium zu erhalten? Der Grund dafür lässt sich aus der Constitution der Materie des Theilungsinstruments und der des getheilten Körpers ableiten, wenn man die Grundzüge der atomistischen Wärmetheorie in Rechnung zieht. Denn man wird erkennen, dass das Theilungsinstrument, wenn auch noch so scharf, an der Schneide höchstens aus einer Atomreihe bestehen kann. Diese Atome sind aber selbst mit einer Wärmeatmosphäre umgeben, welche so gebildet ist, dass die Spannung, nach den ponderablen Kernen hin gerechnet, unausgesetzt zunimmt. Beim Gebrauch des Theilungsmessers werden daher zunächst die Wärmehüllen der Atome des Messers in die Wärmehüllen der Atome des zu theilenden Körpers, also etwa des Kalkes, eindringen. In Folge dessen findet unter den Aethertheilen beider eine vermehrte Abstossung statt, und in Folge dieser zunehmenden Abstossung unter den sich theilweise durchdringenden Wärmehüllen werden ganze Atome von dem zu

:nden Körper, in diesem Falle vom Kalk, abgesprengt. aber ein isolirtes Atom sich nicht weiter mechanisch :n lässt, liegt in der leichten Verschiebbarkeit der malen Kernsubstanz desselben begründet.

ɜrielle Constitution der einfachen und der chemisch zusammengesetzten Stoffe.

§. 46.)ie materielle Substanz aller Körper hat man auf eine hl von chemisch einfachen Körpern zurückgeführt, aus ı, bis jetzt, nichts Ungleichartiges hat abgeschieden werċönnen, welche also nur eine Art von Materie enthalten, lenen alle andere Materie zusammengesetzt erscheint. : Körper werden chemisch einfache Körper oder Elee genannt. Es ist eine durch alle Versuche bestätigte ɜache, dass sich die Elemente nur nach ganz bestimmten chtsverhältnissen mit einander verbinden. Die Zahlen, ıe diese Gewichtsverhältnisse bezeichnen, hat man Aequinte genannt.

)ie Elemente sammt den zugehörigen Aequivalentzahlen ilt die nachstehende kleine Tabelle.

nium	Al =	13,7	Kohlenstoff	C =	6
on	Sb =	120,3	Kupfer	Cu =	31,7
. . . .	As =	75	Lanthan	La =	47
m	Ba =	68,5	Lithium	Li =	7
ium	Be =	4,7	Magnesium	Mg =	12
. . . .	Pb =	103,7	Mangan	Mn =	27,6
. . . .	B =	10,9	Molybdän	Mo =	46
. . . .	Br =	80	Natrium	Na =	23
um	Cd =	56	Nickel	Ni =	29,6
m	Ca =	20	Niobium	Nb =	48,9
n	Ce =	47	Norium	No =	?
. . . .	Cl =	35,5	Osmium	Os =	99,6
ı	Cr =	26,7	Palladium	Pd =	53,3
ı	D =	48	Phosphor	P =	31.
. . . .	Fe =	28	Platin	Pt =	98,7
n	E =	?	Quecksilber	Hg =	100
. . . .	Fl =	19	Rhodium	Rh =	52,2
. . . .	Au =	197	Ruthenium	Ru =	52,2
. . . .	J =	127,1	Sauerstoff	O =	8
n	Ir =	99	Schwefel	S =	16
n	K =	39,2	Selen	Se =	39,5
t	Co =	29,5	Silber	Ag =	108,1

Silicium	Si = 21,3		Vanadium	V = 68,6
Stickstoff	N = 14		Wasserstoff	H = 1
Strontium	Sr = 43,8		Wismuth	Bi = 208
Tantal	Ta = 68,8		Wolfram	W = 92
Tellur	Te = 64,2		Yttrium	Y = 35
Terbium	Tb = ?		Zink	Zn = 32,6
Thorium	Th = 59,6		Zinn	Sn = 58
Titan	Ti = 25		Zirkonium	Zr = 22,4
Uran	U = 60			

Nach der atomistischen Theorie müssen wir annehmen, dass die ponderablen Kerne der einzelnen Atome der Elemente die Materie schon in solchen Gewichtsverhältnissen enthalten, wie es die verzeichneten Aequivalentzahlen angeben. Setzen wir daher das Gewicht der Materie eines Wasserstoffatomes (wie es auch in der vorstehenden Tabelle angenommen worden ist) gleich 1, so ist das Gewicht eines Sauerstoffatomes = 8, das Gewicht eines Atomes Schwefel = 16 zu setzen u. s. w. Die relativen Gewichte der Aequivalente bedeuten dann dasselbe wie die relativen Gewichte der Atome; oder, wenn wir das Gewicht eines Wasserstoffatomes als Einheit annehmen, so bedeuten die Aequivalentzahlen die absoluten Gewichte der Atome. Die materiellen Kerne aller Körperatome sind immer mit einer Wärmehülle umgeben, deren Zusammensetzung wir im ersten Capitel besonders kennen gelernt haben. Bei den gasförmigen Körpern, welche dem Mariotte'- und Gay-Lussac'schen Gesetz folgen, ist der Schluss gerechtfertigt, dass das Volumen des materiellen Kernes dem Volumen der Wärmehülle proportional ist. So klein daher auch immer die materiellen Kerne der Atome sein mögen, es lässt sich das Verhältniss ihrer Volume für diese Körper angeben. Man hat Grund anzunehmen, dass zwei Maass Wasserstoffgas und ein Maass Sauerstoffgas gleich viel Atome enthalten. Die Volume der Wärmehüllen eines Wasserstoff- und eines Sauerstoffatomes stehen daher in dem Verhältniss wie 2 : 1. Die Wärmemengen, welche beide einschliessen, verhalten sich bei gleichem äusseren Druck und bei gleicher Temperatur (gleicher innerer Spannung) ebenfalls wie 2 : 1.

Die Spannung innerhalb der Wärmehüllen nimmt bei beiden nach demselben Gesetz, nämlich nach den dritten Po-

tenzen, von Innen nach Aussen hin, ab. Die Volume der ponderablen Kerne eines Wasserstoff- und eines Sauerstoffatomes müssen daher ebenfalls im Verhältniss von 2 : 1 stehen. Die Gewichte der ponderablen Kerne verhalten sich aber wie 1 : 8. Daraus lässt sich schliessen, dass in den ponderablen Kernen Materie angehäuft ist, deren (mittlere) Dichte beim Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss von 1 : 16 steht. Genau ebenso findet man, dass der ponderable Kern eines Stickstoffatomes Materie enthält, deren Dichte sich zu der Sauerstoffmaterie wie 14 : 16 verhält.

Wenn man nur soweit unterscheidet, als sich die Unterschiede thatsächlich erkennen lassen, dann lässt sich jetzt so definiren: Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff sind Körper, in denen der ponderable Stoff so zusammengeballt ist, dass sich das Dichtigkeitsverhältniss wie 1 : 16 : 14 ergiebt. Eine ähnliche Betrachtung gilt für die anderen einfachen Körper. Man kann daher auch annehmen: die chemischen Elemente sind deshalb von einander verschieden, weil die Dichte der in den Atomen zusammengeballten Masse eine verschiedene ist. Wenn man will, kann man also auch daraus schliessen, dass es nur eine einzige Materie giebt, welche bei der Entstehung der Körperwelt in die verschiedenen Dichtigkeitszustände gebracht worden ist, so, wie wir sie jetzt in den ponderablen Kernen der Körperatome antreffen.

Bei den materiellen Kernen der Körperatome werden wir zu unterscheiden haben: das Volumen, die Form und die Dichte der Substanz. Die einfachen Körper können wir uns von gleicher Dichte denken; während es gewiss ist, dass die chemisch zusammengesetzten Körper, dem jetzigen Stande der Untersuchungen gemäss, in ihrer Kernsubstanz Materie von verschiedener Dichte enthalten. Alle Materie von gleicher Form, von gleichem Volumen und gleicher Dichte gehört zu einem gleichen Stoff. Die Volume der ponderablen Kerne scheinen in einem sehr einfachen Verhältniss zu stehen. Für die permanenten Gase lässt sich behaupten, dass die Volume der materiellen Kerne für Wasserstoff und Stickstoff gleich sind, während die Sauerstoffkerne die Hälfte jener ausmachen. Für die anderen einfachen und zusammengesetzten Körper sind aber, den Entwickelungen der Paragraphen

52 bis 58 gemäss, die Volume der materiellen Kerne ebenfalls bestimmt. Die Form der materiellen Kerne, die geometrische Gestalt, scheint hauptsächlich den chemischen Charakter der Substanz zu bestimmen. Es ist eine Thatsache, dass eine Substanz a sich mit einer Substanz b, welche in einer Verbindung $b + c$ enthalten war, vereint, so dass die Substanz c ausgeschieden wird. Die Verbindung $a + b$ ist dann allemal eine innigere, und von festerer Constitution als es $b + c$ war. Wenn man nun, nach den Grundsätzen der chemisch-atomistischen Theorie, annimmt, dass bei jeder chemischen Verbindung die materiellen Atome sich nebeneinander lagern, so ist leicht einzusehen, dass, je nach der Form der Atome, eine losere chemische Verbindung dann entstehen muss, wenn die materiellen Kerne sich nur in wenigen Punkten berühren, und dass die Verbindung um so inniger und fester werden muss, in je mehr Punkten eine Berührung der Oberflächen der materiellen Kerne stattfindet; sowie dass die losere Verbindung einer festeren bei der Erschütterung, welche durch äussere mechanische Stösse, durch Wärme- und Lichtfortpflanzungen in einem solchen Gemenge immer stattfinden, Platz machen muss.

Explosionserscheinungen und Temperaturerhöhungen bei chemischen Verbindungen.

§. 47. Wenn die ponderablen Kerne mehrerer Stoffe sich soweit nähern, dass eine Durchdringung der Wärmehüllen dieser Stoffe stattfindet, so, dass die ponderablen Kerne als von einer Wärmehülle eingeschlossen erscheinen: dann entsteht eine chemische Verbindung dieser Stoffe. Es ist nicht nothwendig, anzunehmen, dass die materiellen Kerne sich absolut dicht neben einander ablagern; aber es wird, dem chemischen Verhalten zusammengesetzter Körper nach, wahrscheinlich gemacht, dass der Grad der Annäherung für verschiedenartige Verbindungen nicht sehr verschieden ist. Der durch eine solche Verbindung entstandene Körper ist seinem Atomgewicht nach von den Bestandtheilen unterschieden. Der ponderable Kern hat eine ungleichartige Dichte, die

Form desselben hat sich geändert, und die Constitution der Wärmehülle wird sich im Allgemeinen, im Verhältniss zu den Bestandtheilen, verändert haben. Es wird daher bei einer chemischen Verbindung ein Körper von ganz neuen chemischen und physikalischen Eigenschaften entstehen. Enthält die Wärmehülle jedes Atomes der Verbindung weniger Aethertheile, als die Bestandtheile, so wird Wärme frei, enthält sie mehr Aethertheile, so wird Wärme gebunden; enthält sie mit den Bestandtheilen gleichviel Aethertheile, so wird weder Wärme frei noch gebunden werden. Im Allgemeinen wird Wärme bei chemischen Verbindungen ausgeschieden, also frei. Einige Körper machen eine Ausnahme von dieser Regel. Hierher gehört z. B. Stickoxydulgas, welches bei seiner Entstehung aus N und O Wärme bindet. Dieses Gas zeichnet sich aber auch dadurch aus, dass es das leichtere Verbrennen von Kohle, Schwefel u. s. w. mehr befördert, als reines Sauerstoffgas. Die chemische Verbindung der Körper ist die Grundlage einer reichen Wärmeentwickelung, und, obgleich die Quantität der vorhandenen Wärme nicht verändert werden kann, so ist der chemische Prozess doch auch die wesentlichste Quelle für eine grössere Hitzeentwickelung. Man kann mit Recht fragen: „wie lässt sich die Temperaturerhöhung erklären, welche mit der Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen fast immer eintritt, und, wie lassen sich die Explosionen erklären, welche bei chemischen Prozessen so oft eintreten?“

Nach den Grundsätzen, welche die atomistische Wärmetheorie über die Constitution der Materie ausspricht, lassen sich diese Erscheinungen in folgender Weise ableiten. Wenn mehrere ponderable Kerne sich nebeneinander lagern und so eine chemische Verbindung eingehen, dann durchdringen sich auch immer die Wärmehüllen, welche die ponderablen Kerne der Bestandtheile der Verbindung eingeschlossen enthielten. Bei dem Prozess der Durchdringung, also während der Zeit, innerhalb welcher die chemische Verbindung vollzogen wird, wird offenbar die gesetzmässige Constitution der Wärmehüllen der Bestandtheile gestört, und eine neue, der chemischen Verbindung entsprechende Constitution der Wärme-

hüllen ist noch nicht hergestellt. Wegen der Bewegung der ponderablen Kerne, die aus ihren Wärmehüllen heraustreten, werden daher Aethertheile, die sich sonst in unmittelbarer Nähe der ponderablen Kerne befinden, in eine grössere Entfernung von denselben gerathen. Diese Aethertheile werden nun, in Folge ihrer bedeutenden Spannung, nach Innen und nach Aussen hin eine Wirkung ausüben. Die Wirkung nach Aussen wird in der Ausübung eines Druckes bestehen, welcher der vorhandenen Spannung des Aethers entspricht, und dieser Druck wird eine Explosion verursachen, wenn er stark genug ist und wenn die chemische Verbindung schnell genug vor sich geht. Das Auftreten einer Explosionserscheinung wird demnach von zwei Umständen abhängig erscheinen: von der Constitution der Wärmehüllen der Bestandtheile, und von der Zeitdauer der Verbindung der Bestandtheile. Es fehlt bis jetzt noch an Material, um den Einfluss jeder dieser Factoren der Erscheinung abgesondert studiren zu können.

Mit jeder Vermehrung des Druckes gegen die Körper entsteht aber eine Vermehrung der Spannung innerhalb der Aethertheile, welche die Wärmehüllen der ponderablen Kerne bilden. Mit den chemischen Verbindungen findet eine solche Erhöhung des Druckes auf die anderen Körper leicht statt: beim Auftreten von Explosionserscheinungen findet sie immer statt. Da die Temperatur nichts weiter ist, als ein Maass für die Aetherspannung in unmittelbarer Nähe der ponderablen Kerne der Atome, so wird die Temperatur mit dem äusseren Druck steigen.

Bei chemischen Verbindungen wird daher die Temperatur aller Körper, die sich mit den verbindenden Atomen in Berührung befinden, leicht erhöht werden können, und in Folge dessen wird die Temperatur der Verbindung, durch Reaction, selbst steigen, so lange, bis bei den damit in Berührung befindlichen Körpern eine gleiche Temperatur hergestellt ist. Eine solche Temperaturerhöhung wird bei der chemischen Verbindung der Körper im Allgemeinen um so leichter und dem Grade nach um so mehr eintreten, je mehr Wärme ausgeschieden wird, je stärker der Explosionen verursachende Druck nach Aussen hin wirksam wird, je kürzer

also die Zeitdauer ist, innerhalb welcher die chemische Verbindung der Bestandtheile vollzogen wird.

Chemische Verbindungen verschiedener Ordnung.

§. 48. Die vorhin angeführten unzerlegbaren Körper, die Elemente, verbinden sich miteinander. Die Verbindung wird dann vor sich gehen, wenn die ponderablen Kerne sich so stark anziehen, dass sie die einhüllenden Wärmesphären zu durchdringen vermögen. Aeussere Einflüsse, elektrische Erschütterungen, Licht und Wärmefortpflanzungen können diese Verbindungen befördern. Die geometrische Gestalt der ponderablen Kerne, von welcher ein mehr oder weniger festes Aneinanderlagern und eine möglichst grosse Berührung in recht vielen Punkten abhängig ist, scheint bei der Bildung fester und sehr beständiger chemischer Verbindungen eine wesentliche Rolle zu spielen. Obgleich von einzelnen Elementen, z. B. von Quecksilber und Kohlenstoff, noch keine chemischen Verbindungen bekannt sind, so darf man doch immer hoffen, dass noch Umstände entdeckt werden, unter denen ihre Verbindung möglich wird; oder, man muss annehmen, dass die Kernformen der Materie in diesem Falle so beschaffen sind, dass sehr wenig Berührungspunkte unter den Bestandtheilen stattfinden, so dass eine derartige Verbindung, selbst wenn eine solche unter der Einwirkung äusserer, die Verbindung befördernder Umstände stattgefunden hat, nach ihrer chemischen Zusammensetzung nicht Festigkeit genug hat, um ihre Existenz zu behaupten.

Die Verbindungen aus zwei unzerlegbaren Körpern nennt man Verbindungen erster Ordnung (solche sind z. B. Kalk, aus Calcium und Sauerstoff, Kohlensäure, aus Kohlenstoff und Sauerstoff u. s. w.). Die Verbindungen erster Ordnung verbinden sich am häufigsten wieder untereinander und liefern dann Verbindungen zweiter Ordnung (solche sind kohlensaurer Kalk, aus Kohlensäure und Kalk, schwefelsaures Natron, aus Schwefelsäure und Natron u. s. w.). Die Verbindungen zweiter Ordnung untereinander liefern die Verbindungen dritter Ordnung (solche sind schwefelsau-

res Magnesia-Kali, aus schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali u. s. w.). Jede Verbindung höherer Ordnung kann auch mit einer Verbindung niederer Ordnung zusammentreten, und statt der Elemente können auch zusammengesetzte Körper eintreten (z. B. statt des Sauerstoffs beim Kali das Cyan u. s. w.), Beides geschieht aber keineswegs sehr häufig.

Es giebt mehr Körper, welche Verbindungen erster Ordnung sind, als Elemente, und mehr Verbindungen zweiter Ordnung als Körper, die durch Verbindungen erster Ordnung entstanden sind. Die Anzahl der Verbindungen dritter Ordnung ist jedoch nicht gross, und im Allgemeinen nimmt die Neigung der Körper, sich mit anderen chemisch zu verbinden, um so mehr ab, je zusammengesetzter die Körper selbst schon sind. Worin liegt wohl der Grund für diese Erscheinung? In der Wärmehülle, welche die ponderablen Kerne umgiebt, ist der Grund nicht zu suchen: er muss daher in den materiellen Kernen liegen, die, bei Verbindungen höherer Ordnung, der Grösse nach zunehmen, der Form nach immer mehr abgeschlossen (kugelähnlicher) werden, und die der Dichte nach in ihren einzelnen Theilen immer ungleichartiger sind. Mit der Grösse, der Abrundung der Form und der Ungleichartigkeit der Dichte muss die Möglichkeit der Verbindung zweier materieller Kerne abnehmen, weil der Zusammenhalt derselben, äusseren elektrischen, optischen, mechanischen Erscheinungen gegenüber, dadurch geschwächt wird.

Um durch die Anschauung das eben ausgesprochene Princip zu erläutern, wollen wir ein Beispiel geben, und da von den geometrischen Formen der ponderablen Kerne Nichts bekannt ist, wollen wir dieselben so wählen, dass das Princip dadurch möglichst klar hervortritt. Nimmt man zwei Salze, etwa schwefelsaures Kali (KO, SO_3) und kohlensaures Bleioxyd (PbO, CO_2), und entsprechen die Figuren den Kernformen der Materie, so dass die Kugelgestalt die Salze, die Kegelgestalt die Säuren, die Kugelausschnitte die Basen repräsentirt, während die Verschiedenartigkeit in der Grösse der Verschiedenartigkeit der Zusammensetzung entspricht; dann

man, mit Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit der
te der Materie der näheren Bestandtheile den Aequiva-
n gemäss:



Bei der Zusammenlegung zu einer Verbindung dritter
ung entstände:



e Verbindung wird um so weniger zusammengehalten, je
ger die Berührungspunkte sind, und sie wird um so
ter wieder getrennt werden, je verschiedenartiger die
rifugalkraft der einzelnen Bestandtheile wirkt, wenn
ere Einflüsse eine Bewegung der Kerne hervorbringen.
Centrifugalkraft nimmt aber mit der Grösse der Volume
ponderablen Kerne zu, und der trennende Einfluss der-
n wächst mit der Verschiedenartigkeit der Dichte der
sen der materiellen Bestandtheile.

Ursachen der chemischen Verbindungen.

Zur Herstellung chemischer Verbindungen ist immer die §. 49.
ührung der Bestandtheile nothwendig. Ist der eine der
andtheile ein fester Körper, so muss bei der chemischen
bindung erst die Cohäsion überwunden werden. Die Kör-
verbinden sich daher leichter miteinander, wenn sie in
ischten flüssigen Lösungen oder in luftförmigem Zustande

vorhanden sind. Die unmittelbare Berührung der Bestandtheile ist zwar nothwendig, um eine chemische Verbindung überhaupt möglich zu machen, aber sie genügt nicht immer, um die chemische Verbindung nothwendig hervorzurufen.

In vielen Fällen ist die Bewegung, welche durch Erhöhung oder auch durch Erniedrigung der Temperatur, die Bewegung, welche durch den elektrischen Strom oder den elektrischen Funken hervorgerufen wird, sowie auch, in einzelnen Fällen, die Bewegung des Aethers, welche durch die Fortpflanzung der Lichtwellen erzeugt wird, eine Ursache für die Herstellung einer chemischen Verbindung von zwei oder mehreren miteinander in Berührung gebrachten Körpern. In den zuerst genannten Fällen wird wahrscheinlich die Bewegung auf die materiellen Kerne übertragen, und so das Heraustreten derselben aus den sie umgebenden Wärmehüllen, die beim Aufeinandertreffen der Atome sich gegenseitig durchdringen, wesentlich erleichtert. Durch mechanische Erschütterung, durch Stoss, lässt sich bei einigen Körpern, die stark explodirend wirken, die chemische Verbindung ebenfalls einleiten, und somit auf denselben Grund zurückführen. Bei einigen Körpern bewirkt eine feine Zertheilung dasselbe, was bei gröberen Stücken erst durch Erwärmung bewirkt werden kann. Sehr fein zertheiltes (pyrophorisches) Eisen verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, während grössere Eisenstücke einer erhöhten Temperatur bedürfen, um mit Sauerstoff in chemische Verbindung treten zu können. Mit Rücksicht auf die Bewegung, welche zur chemischen Verbindung der materiellen Kerne der Körper, dieser Theorie nach, immer nothwendig ist, scheint es leicht zu sein, den Grund für die Verschiedenartigkeit des Verhaltens darin zu suchen, dass im letzteren Falle die Cohäsion der Eisentheile erst überwunden werden muss, und dass die Zuführung von Wärme theils eine Lockerung, theils Oscillationen der ponderablen Kerne, in Folge der Bewegung des Aethers innerhalb der Wärmehüllen, hervorruft, welche auf die ponderablen Kerne übertragen werden, und so die chemische Verbindung erleichtern helfen.

In einzelnen Fällen genügt das Vorhandensein eines dritten Körpers, um eine chemische Verbindung aus dem

Gemenge zweier Körper herzustellen. Diesen dritten Körper hat man den Contactkörper, und die Wirkung desselben hat man Contactwirkung genannt. Platin verursacht z. B. eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, und zwar bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr Oberfläche es den berührenden Gasen darbietet. Dass Platin die Gase einzeln anzieht und an seiner Oberfläche stark verdichtet, ist gewiss, dass bei einer solchen Verdichtung die ponderablen Kerne der Gase näher an einander gerückt werden, ist eine Folge davon, und dass die chemische Verbindung durch Annäherung der ponderablen Kerne, sowie durch die Bewegung, welche ihnen in Folge ihrer Verdichtung schon mitgetheilt wird, erleichtert und möglich gemacht wird, ist eine Folge von beiden vorhin bezeichneten Erscheinungen.

Manchmal verbinden sich zwei Körper, für sich genommen, nicht miteinander, wohl aber dann, wenn in Berührung damit die Verbindung anderer Körper vor sich geht. Man bezeichnet dies als Einleitung der Verbindung durch chemische Thätigkeit. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich z. B. durch blosses Erhitzen nicht zu Salpetersäure, entzündet man aber ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, so entsteht aus Sauerstoff und Wasserstoff Wasser, und gleichzeitig bildet sich durch Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure. Es scheint auch in diesem Falle die Bewegung, welche durch die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser hervorgerufen wird, die Ursache für die Herstellung der chemischen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff zu sein.

(Nach Liebig sind die katalytischen Zersetzungen, die Zersetzungen, welche durch das Vorhandensein von Fermenten hervorgerufen werden, ebenfalls Wirkungen der Bewegungen, welche von den Fermenten, als von Körpern, die sich im Zustande der Zersetzung befinden, ausgehen, und sich auf die anderen Atome einer Mischung übertragen, indem die ponderablen Kerne derselben mit in Bewegung gezogen, und [bei lockerem Zusammenhang], wegen der ungleichartigen Dichte, dann leicht durch die verschiedene Grösse ihrer lebendigen Kräfte bei geradliniger Bewegung, sowie durch die Wirkungen der

Centrifugalkraft bei drehender Bewegung, von einander gerissen und so getrennt werden können)*).

Die chemische Vereinigung zweier Körper wird ganz besonders erleichtert, wenn beide Körper, oder auch nur einer derselben, eben aus einer anderen Verbindung ausgeschieden werden, und sich, wie man es gewöhnlich bezeichnet, im Entstehungszustande (*status nascens*) befinden. Nach den Grundsätzen der atomistischen Wärmetheorie liegt der Grund für diese Erscheinung nicht allein in der feineren Zertheilung, also in der leichteren Bewegbarkeit der materiellen Kerne, sondern hauptsächlich wohl darin, dass die ponderablen Kerne im Entstehungszustande nur sehr unvollständig mit einer Wärmehülle umgeben sind, und darum an der gegenseitigen Vereinigung durch die abstossende Kraft der Aethertheile, welche die Wärmehülle sonst bilden, weniger behindert erscheinen.

Gesetz der Verbindungen nach multiplen Verhältnissen.

§. 50. Wenn sich zwei Körper chemisch verbinden, so legen sich die materiellen Kerne nebeneinander, so dass der neugebildete Atomkern von einer einzigen Wärmehülle eingeschlossen wird. Das Gewicht einer Verbindung muss nothwendig gleich sein der Summe der Gewichte der Bestandtheile der Verbindung. Zur Herstellung eines Körpers mit denselben physikalischen und chemischen Eigenschaften gehören nothwendig dieselben elementaren Bestandtheile, die

*) Es muss hier schon auf die Entwickelungen der Paragraphen 52 bis 58 Bezug genommen werden; denn aus diesen erhellt, dass die ponderablen Kerne der organischen Körper ein viel grösseres Volumen haben, als die Kerne der unorganischen Körper, dass die einzelnen Bestandtheile dieser Körper daher relativ weiter von irgend einer freiwillig sich bildenden Drehachse entfernt sind, dass die Centrifugalkraft jedes in der Verbindung vorhandenen Elementes mit der Entfernung zunehmen muss, wodurch dann das leichtere Zerfallen der chemischen Verbindungen organischer Körper unter dem Einfluss der Fermente möglich gemacht wird.

darin in derselben Weise und in denselben Gewichtsverhältnissen enthalten sein müssen.

Man hat viele Ursache, anzunehmen, dass die chemisch einfachen Stoffe, wenn man Gewichtsmengen von ihnen nimmt, welche den angeführten Aequivalentzahlen entsprechen, dann gleich viele Atome enthalten.

Ist dies aber der Fall, dann werden die Aequivalentzahlen zugleich die relativen Gewichte der Atome der Körper ausdrücken, oder, wenn man will, die absoluten Gewichte der Atome, während man als Gewichtseinheit das Gewicht von 1 Atom Wasserstoff annimmt.

Ist dies aber der Fall, so kann man sofort daraus schliessen, dass die Körper sich nur in den Gewichtsverhältnissen der Aequivalentzahlen oder nach Multipeln derselben, nie aber in zwischenliegenden Verhältnissen werden verbinden können, weil die Atome untheilbar sind.

Dass das Gesetz der multipeln Verbindungen wirklich befolgt wird, ist eine Thatsache, welche alle chemischen Untersuchungen bestätigt haben; die Zulässigkeit der chemischen Zeichen und Formeln wird allein durch diese Thatsache möglich gemacht: aber die atomistische Theorie giebt allein den Grund dafür an.

Betrachten wir z. B. die Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff, so ergiebt sich

Stickstoffoxydul .	= 1 Atom N	und 1 Atom O	= 14 + 8	NO = 22
Stickstoffoxyd .	= 1 „ N	„ 2 „ O	= 14 + 16	NO_2 = 30
Salpetrige Säure	= 1 „ N	„ 3 „ O	= 14 + 24	NO_3 = 38
Untersalpetersäure	= 1 „ N	„ 4 „ O	= 14 + 32	NO_4 = 46
Salpetersäure . .	= 1 „ N	„ 5 „ O	= 14 + 40	NO_5 = 54

Es verbinden sich daher mit 1 Atom Stickstoff 1, 2, 3, 4, 5 Atome Sauerstoff, und alle zwischenliegenden Verbindungen von 1 Atom Stickstoff mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff sind unmöglich. Obgleich wir in der Zusammensetzung

der Atomkerne der eben erwähnten Körper die Stoffdichten kennen, so wissen wir doch nichts über die Formen, welche aus der Nebeneinanderlagerung entstehen; aber, wie aus den später folgenden Entwickelungen erhellt, es sind die Volume der zusammengesetzten Kernatome als bekannt anzusehen, da der Grad der Annäherung, welcher bei der Nebeneinanderlagerung stattfindet, bei allen Verbindungen derselbe zu sein scheint. Die Wärmehüllen, welche die Kernatome der zusammengesetzten Körper einschliessen, scheinen nach sehr verschiedenen Regeln zusammengesetzt zu sein. Die Wärmehüllen von Stickoxyd scheinen nach dem Gesetz, welches für die permanenten Gase gilt, also nach dem Gesetz gebildet, welches für die Wärmehüllen der Atome der Bestandtheile gilt. Stickoxydul, welches 1 Atom O weniger enthält, und salpetrige Säure, welche 1 Atom O mehr enthält, zeigen starke Abweichungen von diesem Gesetz und nähern sich mehr den dampfförmigen Körpern.

Das Gesetz der Verbindungen nach Multipeln gilt nicht allein für die Elemente, sondern auch für solche Körper, deren Bestandtheile bereits zusammengesetzte Körper sind. Es stehen daher z. B. die Gewichtsmengen derselben Säure, welche sich mit einer bestimmten Gewichtsmenge einer Basis zu verschiedenen Salzen vereinigen können, in einem einfachen multipeln Verhältniss zu einander. Oxalsäure bildet mit Kali drei verschiedene Salze, in welchen die Gewichtsmengen der Säure, die sich mit derselben Menge Kali verbinden, im Verhältniss von 1 : 2 : 3 stehen.

In den meisten Fällen kennt man Verbindungen von Säuren und Basen in den Aequivalentverhältnissen, wie es der Zusammensetzung aus 1 Atom Säure und 1 Atom Basis zu 1 Atom Salz entspricht, und diese Verbindungen zeigen dann meistens denselben chemischen Charakter. So z. B. verbinden sich 1 Atom Schwefelsäure und 1 Atom Kali zu neutralem schwefelsauren Kali, 1 Atom Schwefelsäure mit 1 Atom Natrium zu neutralem schwefelsauren Natron u. s. w.; aber es sind oft auch mehrere Atome Säure erforderlich, um mit 1 Atom Basis in chemische Verbindung treten zu können. Nimmt man z. B. die beiden Stoffe, Eisenoxydul $= FeO$ und Eisenoxyd $= Fe_2O_3$, dann beweist die Erfahrung, dass

die durch $Fe_2 O_3$ ausgedrückte Menge Eisenoxyd dreimal soviel Säure zur Salzbildung nothwendig macht, als eine äquivalente Menge Eisenoxydul von der Form $Fe O$. Zur Ausscheidung von $Fe_2 O_3$ aus salzartigen Verbindungen ist daher auch eine dreifache Menge Kali erforderlich, als zur Ausscheidung der durch $Fe O$ ausgedrückten Menge Eisenoxydul. Einige Chemiker erachten deshalb die Zusammensetzung von $Fe_2 O_3 = 3 (Fe_{2/3} O)$ für zulässig; nach der atomistischen Theorie ist diese Auffassung nicht zulässig. Denn $Fe_{2/3}$ wäre ein Stoff, welcher nicht das Atomgewicht des Eisens = 28 in den ponderablen Kernen vereinigte, sondern ein ganz anderer Stoff mit dem Atomgewicht $^2/_3 . 28 = 18{,}7$, und da die Atomkerne aus chemischen Verbindungen immer wieder mit der Form, der Dichte und dem Volumen unverändert hervortreten, welche sie beim Eingehen in die Verbindung hatten, so könnte sich das im Eisenoxyd enthaltene Eisen $Fe_{2/3}$ nicht wieder in Fe verwandeln lassen, was doch in der Wirklichkeit sehr leicht möglich ist. Die atomistische Theorie müsste $Fe_{2/3}$ als einen ganz neuen von Fe durchaus verschiedenen einfachen Stoff auffassen und behandeln. Es ist überhaupt klar, dass die atomistische Theorie eine Theilung der Atome, da sie weiter nichts ist als eine Theilung der ponderablen Kerne, als unzulässig verwirft, denn sie muss in jedem getheilten ponderablen Kern einen Körper von ganz neuen Eigenschaften anerkennen. Die Eigenthümlichkeit, dass 1 Atom $Fe_2 O_3$ 3 Atome Säure, und 1 Atom $Fe O$ nur 1 Atom Säure zur Herstellung einer chemischen Verbindung verlangt, lässt sich mit der atomistischen Theorie ohne grosse Schwierigkeit in Einklang bringen, indem man, gestützt auf die factische Erscheinung, annehmen kann, dass der ponderable Kern von jedem Atom $Fe_2 O_3$ gerade eine solche Form hat, dass 3 Atome Säure die Vertiefungen dieser Form eben ausfüllen, so dass dadurch allein eine haltbare Verbindung entsteht. Da es bekannt ist, dass sich der Reihe nach 1, 2 oder mehrere Atome einer Säure mit derselben Basis zu verschiedenen Salzen verbinden können, gerade so wie 1, 2 oder mehrere Atome Sauerstoff mit 1 Atom Stickstoff in chemische Verbindungen treten können, so kann man gegen die Möglichkeit, dass 3 Atome Säure mit 1 Atom $Fe_2 O_3$ eine chemische

Verbindung eingehen, nichts einwenden, und die Nothwendigkeit dafür wird eben durch die besondere Form der ponderablen Kerne von $Fe_2 O_3$ bedingt.

Eine ähnliche Erscheinung, wie bei den Basen, trifft man auch bei den Säuren an.

1 Atom wasserfreie Salpetersäure, NO_5, und 1 Atom wasserfreie Phosphorsäure, PO_5, verbinden sich im Allgemeinen nicht mit gleichen Atomen einer Basis (z. B. KO, NaO u. s. w.), sondern 1 Atom NO_5 verbindet sich mit 1 Atom Basis, und 1 Atom PO_5 verlangt 3 Atome derselben Base. Wir schliessen auch hier wieder, wie vorhin, dass die ponderablen Kerne von PO_5 eine solche Gestalt*) haben, dass 3 Atome Basis nothwendig werden, damit der Zusammenhang der Verbindung, den äusseren Einflüssen gegenüber, behauptet werden kann.

Es ist bekannt, dass bei phosphorsauren Salzen je 1 Atom Basis durch Wasser vertreten werden kann; es scheint daher, dass die Formen der ponderablen Kerne der Basen, eben weil sie sich vertreten können, ähnlich sind, so wie es wahrscheinlich ist, dass die Formen der ponderablen Kerne der Säuren, je nach dem Grade ihres chemischen Verhaltens, unter sich ebenfalls ähnlich sein werden.

§. 51. Bezeichnet y die Spannung und dv ein unendlich kleines Volumen für den Aether an irgend einem Punkt der Wärmehülle eines Körperatomes, so ist die Gesammtwärmemenge der Wärmehülle, gemäss §. 5:

$$= \int_{v_{11}}^{v_1} y\, dv,$$

wenn v_1 und v_{11} die Volumengrenzen der Wärmehülle bezeichnen.

---

*) Aus den Paragraphen 54 bis 58 ist ersichtlich, dass PO_5 in sei[nen] materiellen Kernen sich sehr wesentlich von NO_5 unterscheidet; d[enn] die ponderablen Kerne von PO_5 nehmen den Raum $4\frac{1}{2}$ ein, wäh[rend] die ponderablen Kerne von NO_5 nur den Raum $3\frac{1}{2}$ einnehmen. Dad[urch] springt aber die Berechtigung von PO_5, eine grössere Menge Basis [zur] Herstellung einer festen Verbindung erforderlich zu machen, sofort [in] die Augen.

Für die permanenten Gase weiss man nun, gemäss ihrer Uebereinstimmung mit dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz, dass die Aetherspannungen mit den dritten Potenzen der Entfernungen vom Mittelpunkt des ponderablen Kernes aus abnehmen. Daher hat man, wenn p_1 die äussere Spannung bezeichnet:

$$p_1 : y = v : v_1,$$

daher ist

$$y = \frac{p_1 v_1}{v},$$

und wenn man dies einsetzt und integrirt, so erhält man die Gesammtwärme eines Atomes

$$= p_1 v_1 \, l \frac{v_1}{v_{11}}.$$

Aus der vorstehenden Proportion folgt, dass bei gleicher äusserer Spannung die Temperatur (die innere Spannung) für zwei verschiedene Körperatome nur dann gleich sein kann, wenn das Volumen der Wärmehülle (— das, was man bis jetzt immer als Atomvolumen bezeichnete —) zu dem Volumen des ponderablen Kernes in demselben Verhältniss steht. Wird dies berücksichtigt, so hat $l \frac{v_1}{v_{11}}$ für die permanenten Gase bei derselben Temperatur immer denselben Werth. Die Gesammtwärme eines Atomes bleibt daher nur noch von dem Factor $p_1 v_1$ abhängig. Bei gleichem Druck steht sie daher nur noch im directen Verhältniss zu v_1, d. h. bei den permanenten Gasen verhalten sich die Wärmemengen, welche die materiellen Kerne einschliessen, wie die äusseren Atomvolume, oder, was dasselbe sagt, wie die materiellen Kernvolume.

Hierin liegt zugleich der Beweis dafür, dass bei einer chemischen Verbindung zweier permanenter Gase, ebenso als wenn sich ein Doppelatom bildet, weder Wärme frei noch gebunden werden kann, wenn die Wärmehülle der Verbindung doppelt so gross wird, und wenn die Verbindung ein Körper ist, der ebenfalls zu den permanenten Gasen gehört.

Gemäss dem Verhalten des Wasserstoffs und Stickstoffs bei chemischen Verbindungen enthalten 2 Volume, welche mit einem dieser Gase gefüllt sind, nur ebensoviel Atome,

als 1 Volumen Sauerstoff von derselben Spannung und Temperatur.

1 Atom der ersteren Gase nimmt daher mit seiner Wärmehülle einen doppelt so grossen Raum ein als 1 Atom Sauerstoffgas, und folglich ist auch das Volumen der ponderablen Kerne von 1 Atom H und N doppelt so gross als das Kernvolumen von 1 Atom O.

Man erkennt aus dieser Entwickelung, dass 2 Atome Sauerstoff ebensoviel Wärme enthalten als 1 Atom Wasserstoff oder Stickstoff, und da beide einen gleichen Raum einnehmen, so folgt hieraus, dass überhaupt gleiche Volume der permanenten Gase, bei gleicher Temperatur und Spannung, gleiche Wärmemengen einschliessen. Hierin liegt aber das Dulong'sche Gesetz begründet: „dass die Gase, wenn man bei gleicher Temperatur und gleicher Spannung ein gleiches Volumen von ihnen nimmt, und sie dann um einen gleichen Bruchtheil dieses Volumens zusammenpresst oder ausdehnt, eine gleiche Wärmemenge entwickeln oder verschlucken."

Wir constatiren hier noch ausdrücklich, dass das Gesetz von Dulong und Petit, nach welchem „alle einfachen Atome eine gleiche Wärmecapacität besitzen", für die permanenten Gase nicht zulässig erscheint. Dass dies Gesetz ungültig ist, wird auch noch an einem anderen Orte, wo die Beziehungen zwischen specifischer Wärme und Aequivalentzahl angegeben werden sollen, in die Augen springend hervortreten.

Nimmt man 1 Volumen Wasserstoffgas, und wägt man Stickstoffgas, welches 14-, und Sauerstoffgas, welches 8 mal so schwer ist als jenes, so erhält man Gasmengen, welche gleichviel Atome enthalten.

Bei gleichen Temperaturen sind die Spannungen dieser Gase gleich, Wasserstoff und Stickstoff füllen gleiche Volume, und das Volumen des Sauerstoffs ist halb so gross als das der anderen beiden Gase. Werden diese Gase um gleiche Temperaturen erhitzt und können sie sich während der Zeit ausdehnen, so, dass sie am Ende der Ausdehnung wieder gleichen Druck zeigen, so müssen sich Wasserstoff und Stickstoff um gleichviel ausdehnen, und die Ausdehnung von

$^1/_2$ Volumen Sauerstoff wird die Hälfte der absoluten Ausdehnung jener Gase ausmachen.

Die permanenten Gase werden daher gleiche Ausdehnungs-Coëfficienten zeigen.

(Einige andere schwer condensirbare zusammengesetzte Gase, wie Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd, liefern Werthe für die Ausdehnungs-Coëfficienten und für ihre specifische Wärme, welche den vorigen, innerhalb gewisser Grenzen, sehr nahe stehen. Innerhalb dieser Grenzen kann man daher auch Alles das, was von den permanenten Gasen gesagt worden ist, auf diese Gase anwenden.)

Nach Regnault's Versuchen hat man die Ausdehnungs-Coëfficienten für 100 Grad C. bei

Wasserstoff	0,36678.
Stickstoff	0,36682.
Atmosphärische Luft . .	0,36650.
Kohlenoxyd	0,36667.
Chlorwasserstoff	0,36812.

Beziehungen zwischen dem Atomgewicht, der specifischen Wärme und dem materiellen Kernvolumen der Körper.

a. Gasförmige Körper.

§. 52. Die atomistische Wärmetheorie erhält durch die aus Versuchen abgeleiteten thatsächlichen Beziehungen, welche zwischen den Atomgewichten und der specifischen Wärme der Körper bestehen, eine sehr wesentliche Stütze für die Richtigkeit ihrer Grundlagen. Es ist schon längst erkannt worden, dass gleiche Gewichte verschiedener Körper einer sehr verschiedenen Wärmemenge bedürfen, um ihre Temperatur um 1 Grad zu erhöhen; dass dagegen die Wärmemengen, welche zur Erhitzung von Gewichtsmengen gehören, welche den Aequivalentzahlen entsprechen, bei den einfachen und auch bei den zusammengesetzten Körpern in einem viel einfacheren Verhältniss stehen. Es stellte sich, durch Regnaul'ts Versuche, für die Elemente im festen Aggregatzustande das

sehr einfache Resultat heraus, dass das Product aus den Aequivalentzahlen und der specifischen Wärme entweder ein constantes Resultat lieferte oder Werthe, welche in einem einfachen multipeln Verhältniss stehen. Für die Körper im gasförmigen Zustande gelangte man, selbst wenn man nur die einfachen Gase in Betracht zog, keineswegs zu einem so einfachen Resultat. In der That wurden die Gase, gleichviel ob dieselben sehr schwer condensirbar sind, oder ob sie schon bei geringer Druckvermehrung tropfbar-flüssig werden, in eine Classe gebracht.

Nach den Grundsätzen der atomistischen Wärmetheorie muss dies aber verworfen werden; denn es erscheinen nur solche Gase in Bezug auf die specifische Wärme gleicher Atomgewichte vergleichbar, deren Wärmehüllen nach denselben Regeln gebildet sind. Solche sind die permanenten oder, besser gesagt, die bis jetzt noch nicht tropfbar-flüssig darstellbaren Gase. Diese Luftarten werden eine Classe für sich bilden, während in die andere Classe alle anderen Gase und Dämpfe, nach dem Grade ihrer Condensationsfähigkeit geordnet, gehören. Wenn man so verfährt, so wird man finden, dass die einfachen sowie auch die zusammengesetzten Gase, welche bis jetzt als uncondensirbare gelten, nicht allein dieselbe Regelmässigkeit für das Product aus Atomgewicht und specifischer Wärme zeigen, welche für die starren Elemente gilt; sondern man wird auch zu einer vollständigen Einsicht über die Nothwendigkeit der Entstehung dieser Regel gelangen, da die Zusammensetzung der Wärmehüllen der Atome dieser Körper, weil sie das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz befolgen, bekannt ist: während man von den starren Elementen nichts hierüber aussagen kann.

Die uncondensirten Gase, von denen uns die nothwendigen Versuchsresultate zugänglich waren, sind: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, atmosphärische Luft, Kohlenoxyd, Stickoxyd.

Da diese Gase so schwer condensirbar sind, so liegt darin der Beweis dafür, dass der Einfluss der Molekularanziehung dieser Gase sehr klein sein muss. Wir können ihn daher

eich Null setzen. Die einzelnen Atome dieser Gase sind shalb als ohne Einfluss nebeneinander lagernd anzusehen.

Die Constitution der Wärmehüllen der einzelnen Atome ird daher so beschaffen sein, wie es für isolirte Atome, nach n Auseinandersetzungen des ersten Capitels, stattfinden uss: nämlich so, dass die Dichtigkeit und Spannung des ethers, von den ponderablen Kernen aus gerechnet, mit den itten Potenzen der Entfernungen vom Atommittelpunkt s abnimmt. Ist dies aber der Fall, so muss das Atom-lumen (der Raum, den die Oberfläche der Wärmehülle ein-hliesst) zu dem Volumen des in der Wärmehülle enthalte-n ponderablen Kernes, bei derselben Temperatur und der-lben äusseren Spannung, für diese Gruppe von Gasen in mselben Verhältniss stehen. Es werden ferner, gemäss den atwickelungen des vorhergehenden Paragraphen, gleiche Vo-me eine gleiche Wärmemenge einschliessen, gleichviel, ob sselbe Volumen 2, 3 oder mehrere Atome des einen Gases, ler nur 1 Atom eines anderen Gases von gleicher Tempe-atur und Spannung enthält.

Dieser Satz findet durch die Versuchsresultate Reg-ault's seine volle Bestätigung; denn nach diesen ist

die specifische Wärme

für	gleicher Gewichte	gleicher Volume
Wasserstoff	3,4046	0,2356
Sauerstoff	0,2182	0,2412
Stickstoff	0,2440	0,2370
Atmosphärische Luft	0,2377	0,2377
Kohlenoxyd	0,2479	0,2399
Stickoxyd	0,2315	0,2406

Die gute Uebereinstimmung der Werthe der letzten Co-mne springt sofort in die Augen, während die specifische ärme gleicher Gewichte der Gase sich als sehr verschieden rausstellt.

Wenn man die specifische Wärme gleicher Gewichte mit den Aequivalentzahlen multiplicirt, so erhält man die Wärmemengen, welche zur Erhitzung äquivalenter Gewichtsmengen der Gase um 1°, bei demselben Druck, gehören.

Die specifischen Wärmemengen äquivalenter Gewichte werden aber genau in demselben Verhältniss stehen, wie die specifische Wärme der einzelnen Atome dieser Gase: da die einzelnen Atome die ponderable Masse in den Gewichtsverhältnissen enthalten, wie es die Aequivalentzahlen angeben. Wenn man daher die specifische Wärme mit der Aequivalentzahl multiplicirt, so wird man eine Zahl erhalten, welche die specifische Wärme eines Atomes repräsentirt. Da die specifische Wärme dieser Gase, wie früher entwickelt worden, für alle Temperaturen constant ist, so ist jenes Product auch zugleich der Wärmemenge proportional, welche je 1 Atom dieser Gase enthält.

Dieses Product ist für die verschiedenen Gase keineswegs von demselben Werth: da das Volumen der Wärmehülle jedes Atomes (das Atomvolumen) mit in Betracht gezogen werden muss, und da das Product im umgekehrten Verhältniss zum Volumen stehen muss.

Gemäss den chemischen Untersuchungen hat man

für	das Atomvolumen	das Atomgewicht	Product aus specif. Wärme u. Atomgewicht
Wasserstoff . . .	1	1	3,4046
Sauerstoff	½	8	1,7456
Stickstoff	1	14	3,4160
Kohlenoxyd . . .	1	14	3,4706
Stickoxyd	2	30	6,9450

Demnach enthalten 2 Atome Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd soviel Wärme als 4 Atome Sauerstoff und ebensoviel als 1 Atom Stickoxyd*).

*) Wir bemerken noch, dass Stickoxyd, wenn es aus den gasförmigen Elementen Sauerstoff und Stickstoff direct dargestellt werden könnte,

Hieraus folgt: wenn man mit der Volumenzahl in jenes Product dividirt, also die specifische Wärme, oder, was dasselbe ist, die Wärmemenge eines Atomes auf ein gleiches Volumen reducirt, so wird man immer dieselbe Zahl erhalten. Wird diese Division ausgeführt, so erhält man:

$$\text{für Wasserstoff} \ldots = \frac{3{,}4046}{1} = 3{,}4046$$

$$\text{„ Sauerstoff} \ldots = \frac{1{,}7456}{1/_2} = 3{,}4912$$

$$\text{„ Stickstoff} \ldots = \frac{3{,}4160}{1} = 3{,}4106$$

$$\text{„ Kohlenoxyd} \ldots = \frac{3{,}4706}{1} = 3{,}4706$$

$$\text{„ Stickoxyd} \ldots = \frac{6{,}9450}{2} = 3{,}4706$$

Bisher war man bei derartigen Untersuchungen immer dabei stehen geblieben, zu constatiren, dass das Product aus specifischer Wärme und Atomgewicht die Zahlen liefert, welche in der vorigen Tabelle angeführt sind, und welche doch so sehr von einander abweichen, während die letzten Resultate recht gut übereinstimmen. Da die Herstellung dieser Uebereinstimmung in einem deutlichen Zusammenhange mit der Grundlage der atomistischen Wärmetheorie steht, nach welcher die Wärme eine Substanz ist, welche einen gewissen Raum einnimmt, so mache ich, so lange bis eine Ableitung der letzten Resultate aus einer anderen Wärmetheorie möglich ist, diese Ableitung, als für die Richtigkeit der Grundansicht der Theorie sprechend, geltend.

Da die Kernvolume der Atome in demselben Verhältniss stehen, wie die Atomvolume, so finden wir, gemäss der vorletzten Tabelle, die Volume der ponderablen Kerne

für Wasserstoff = 1
„ Sauerstoff = $1/_2$

---

da es sich in Bezug auf seine Wärmehülle genau so verhält wie die Bestandtheile, bei der Bildung fast alle Wärme der Bestandtheile in sich aufnehmen würde, so dass nichts ausgeschieden oder absorbirt werden würde.

für Stickstoff $= 1$
„ Kohlenoxyd (CO) $= 1 = \frac{1}{2}(C) + \frac{1}{2}(O)$
„ Stickoxyd (NO_2) $= 2 = 1\,(N) + 2 \cdot \frac{1}{2}(O_2)$.

Wir finden also von dem allein nicht gasförmig darstellbaren Kohlenstoff das Kernvolumen der Atome gleich dem des Sauerstoffs, nämlich $= \frac{1}{2}$.

Wenn man von dem zuletzt gewonnenen Resultate ausgeht, so kann man auch rückwärts schliessen, und aus derselben constanten Zahl irgend eine der Bestimmungen ableiten, welche bei der Zusammensetzung des Resultates in Rechnung gezogen worden ist.

Setzt man daher die specifische Wärme von einer Gewichtseinheit Wasserstoff gleich der Wärmeeinheit, und will man z. B. die specifische Wärme von Stickoxyd bestimmen, so multiplicire man mit der Summe der Elemente $(s) = 1 + 2 . \frac{1}{2} = 2$, und theile durch die Aequivalentzahl $(m) = 30$; dann erhält man, da die specifische Wärme von einer Gewichtseinheit Wasserstoff selbst aber 3,4046 gewöhnlicher Wärmeeinheiten (bezogen auf die Erhitzung von einer Gewichtseinheit Wasser) bezeichnen: für die specifische Wärme von NO_2

$$= \frac{3{,}4046 \ . \ 2}{30} = 0{,}2270.$$

Dieser Werth weicht von **Regnault**'s Versuchszahl 0,2315 nicht weit ab. Allgemein genommen kann man daher durch den Quotienten

$$\frac{\text{Anzahl der Elemente}}{\text{Aequivalentzahl}} = \frac{s}{m} \; {}^{*)}$$

für die vorhin genannten Gase die specifische Wärme der Gewichtseinheit berechnen, wenn man noch mit 3,4046 multiplicirt, um den Werth in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt zu erhalten.

---

*) C. **Bödeker** giebt in einer Abhandlung „Ueber die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, Dichtigkeit und specifischen Wärme der Gase," Göttingen, 1857, zuerst diesen Quotienten an, aber nur als ein nacktes Resultat. Da er auf die Constitution der Wärmehüllen gar nicht eingeht, wendet er ihn auch zur Bestimmung der specifischen Wärme für die condensirbaren Gase und Dämpfe an, indem er, nicht im Sinne unserer Theorie, Verdichtungen des Stoffes substituirt, welche nach der atomistischen Theorie nicht zulässig sind.

Die Begründung dieser Rechnung ist aus dem Vorstehenden ersichtlich.

b. Chemisch einfache starre Körper.

§. 53. Bei den Körpern, welche sich im starren Aggregatzustande befinden, kennt man das Gesetz nicht, nach welchem die Dichtigkeit des Aethers in den Wärmehüllen von den ponderablen Kernen aus nach Aussen hin abnimmt. Nichts desto weniger haben sich, hauptsächlich durch Regnault's Bestimmungen, einige ausgezeichnete Beziehungen ergeben, welche unter den Atomgewichten und der specifischen Wärme der Körper bestehen. Wir wollen zunächst diese Beziehungen für die Elemente betrachten, da diese uns Anhaltepunkte für die Erkenntniss der gesetzmässigen Beziehungen der zusammengesetzten Körper liefern werden.

Die specifische Wärme gleicher Gewichte der Elemente ist zunächst, wie aus der auf umstehender Seite gegebenen Tabelle ersichtlich ist, sehr verschieden. Wenn man dagegen die specifische Wärme der Elemente mit dem Aequivalentgewicht multiplicirt, also, mit anderen Worten, wenn man die specifische Wärme der Atome berechnet, so findet man eine sehr grosse Regelmässigkeit, denn die so erhaltenen Werthe stehen, je nach den Abtheilungen der Tabelle, in dem Verhältniss von 1 : 2 : 4.

Specifische Wärme und Aequivalente.

Namen.	Specifische Wärme der Gewichtseinheit. (Wasser = 1)	Aequivalentgewicht. (H = 1)	Specifische Wär[me] der Aequivalen[te] (Product d. spe[c.] Wärme in d. Aeq.-Gew.)	
Kohle	0,2415	6	1,55	I.
Schwefel	0,2026	16	3,24	II.
Eisen	0,1138	28	3,19	
Kobalt	0,1070	29,5	3,16	
Nickel	0,1086	29,6	3,21	
Kupfer	0,0952	31,7	3,02	
Zink	0,0956	32,6	3,12	
Selen	0,0762	39,5	3,01	
Palladium	0,0593	53,3	3,16	
Cadmium	0,0567	56	3,18	
Zinn	0,0562	58	3,26	
Tellur	0,0474	64,2	3,04	
Platin	0,0324	98,7	3,20	
Blei	0,0314	103,7	3,26	
Selen	0,0762	39,5	3,01	
Quecksilber . . .	0,0332	100	3,32	
Molybdän	0,0722	46	3,32	
Wolfram	0,0364	92	3,34	
Iridium	0,0363	99	3,64	
Rhodium	0,0541	52,2	2,83	
Aluminium . . .	0,2181	13,7	2,99	
Osmium	0,0306	99,6	3,05	
Phosphor	0,1887	31	5,85	III.
Arsen	0,0814	75	6,10	
Silber	0,0570	108,1	6,16	
Jod	0,0541	127,1	6,88	
Antimon	0,0508	120,3	6,11	
Gold	0,0324	197	6,38	
Wismuth	0,0308	208	6,41	
Natrium	0,2934	23	6,74	

Man erkennt aus der letzten Columne dieser Tabell[e,]
dass die specifische Wärme der Atome für die drei Abthe[ilungen]

lungen I., II., III. nahezu in dem Verhältniss von 1 : 2 : 4 steht. Es ist indess zu bemerken, dass die Uebereinstimmung für die Elemente, welche zu derselben Abtheilung gehören, und die man im Zustande der grössten Reinheit und mit der grössten Sorgfalt hat untersuchen können, keineswegs so vollständig ist, wie man es, zur Herstellung einer vollen Regelmässigkeit der Beziehungen, sollte erwarten können. Dagegen ist, zur Erklärung dieser Verschiedenheiten, zu bemerken, dass die specifische Wärme eines Körpers mit seiner Dichtigkeit sich ändert, wie dies namentlich Regnault und Andere für das Kupfer nachgewiesen haben.

Die specifische Wärme ändert sich ferner mit der Temperatur eines Körpers, sie wird grösser, wenn die Temperatur zunimmt, und ist endlich noch verschieden, je nachdem ein Körper krystallisirt ist oder nicht.

Man kann daher dreist behaupten, dass bei den Elementen der I., II., III. Abtheilung die Producte aus der specifischen Wärme und den Atomgewichten Werthe liefern, welche in dem Verhältniss von 1 : 2 : 4 stehen, wenn man nur die specifische Wärme der starren Elemente für correspondirende Verhältnisse bestimmen könnte (Regnault). Es kommt nur noch darauf an, den Begriff „der correspondirenden Verhältnisse“ im Sinne der atomistischen Wärmetheorie schärfer zu bestimmen.

Nach den Grundsätzen der atomistischen Wärmetheorie werden correspondirende Verhältnisse bei den Atomen dann vorhanden sein, wenn die Wärmehüllen der ponderablen Kerne nach demselben Gesetz gebildet sind.

Bei den uncondensirten Gasen finden die correspondirenden Verhältnisse immer statt, da das Gesetz der Constitution der Wärmehüllen, so lange sie dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz folgen, durch die Abnahme der Spannungen nach den dritten Potenzen bestimmt ist.

Für die festen Körper wird das Constitutionsgesetz der Wärmehüllen, das uns in seiner Allgemeinheit jetzt ganz unbekannt ist, sich entschieden mit dem Dichtigkeitsgrade, also mit der Entfernung der ponderablen Atomkerne von einander, ändern; denn wenn die Entfernung zunimmt, so muss der Einfluss der ponderablen Kerne auf die Aethertheile der an-

grenzenden Wärmehüllen abnehmen, und die Constitution der Wärmehüllen der starren Körper muss sich derjenigen nähern, welche wir für die permanenten Gase kennen gelernt haben.

Wir sind daher erstaunt, trotz der so grossen physikalischen Verschiedenheiten, bei den starren Elementen noch eine so grosse Regelmässigkeit anzutreffen, und schliessen aus der annähernden Uebereinstimmung der Resultate innerhalb der einzelnen Abtheilungen, dass sich die Elemente während der Feststellung der Versuchszahlen annähernd in „correspondirenden Verhältnissen" befunden haben müssen.

Die Volume, welche die materiellen Kerne sammt den umgebenden Wärmehüllen einnehmen, lassen sich aus dem Aequivalentgewicht und aus dem specifischen Gewicht der Substanz bestimmen. Man hat diese Volume die Atomvolume genannt. Wir wollen diese Bezeichnung beibehalten. Die Bestimmung beruht darauf, dass wenn man äquivalente Gewichtsmengen A wägt, in diesen dann gleich viele Atome vorhanden sein werden. Die Atomvolume werden sich daher wie die Volume äquivalenter Gewichtsmengen verhalten müssen. Die Volume äquivalenter Gewichtsmengen V sind aber gleich dem Quotienten aus dem (Aequivalent) Gewicht getheilt durch das specifische Gewicht a, also:

$$V = \frac{A}{a};$$

darum wird man aus $\frac{A}{a}$ immer Zahlen berechnen können, welche die Verhältnisse bezeichnen, in denen die Atomvolume der Stoffe stehen. Wir finden also, dass die Wärmehüllen der Atome im umgekehrten Verhältniss zur Dichtigkeit der starren Substanz stehen. Die Constitution jeder Wärmehülle kann nun aber bei den festen Körpern keinesweges für jedes einzelne Atom eine von der Dichtigkeit der Substanz so unabhängige Constante sein, wie es bei den permanenten Gasen gefunden worden ist; so dass die Spannung des Aethers innerhalb der Wärmehüllen, von den ponderablen Kernen aus gerechnet, nach Aussen hin stets nach demselben Gesetz abnimmt, sondern die Wärmehüllen der benachbarten Atome werden durch die gegenseitige Molekularanziehung der Atome comprimirt, also, nach der Ober-

fläche zu, verdichtet erscheinen. In Folge dessen werden die kleinsten Atomvolume, in der Nähe ihrer Oberfläche, die grösste Verdichtung erleiden, weil hier die ponderablen Kerne sich in der geringsten Entfernung von einander befinden, und der verdichtende Einfluss der Molekularanziehung wird nach den ponderablen Kernen hin immer mehr und mehr abnehmen. Die durch die Nachbaratome erzeugte Verdichtung innerhalb der Wärmehüllen der materiellen Atome kann man nun, wie sich aus den daraus abgeleiteten Resultaten ergiebt, der Dichtigkeit der körperlichen Substanz, also dem specifischen Gewicht a, direct proportional setzen.

Man hat daher innerhalb der Wärmehülle eines Körperatomes, welches sich im festen Aggregatzustande befindet, zwei verschiedene Ursachen für die Aetherverdichtung, und, in Folge dessen, zwei verschiedene Constitutionszustände innerhalb einer Wärmehülle zu unterscheiden. Die eine Ursache für die Verdichtung des Aethers entsteht aus der anziehenden Kraft des ponderablen Kernes, und diese wird für die inneren Schichten der Wärmehülle maassgebend sein. Die andere Ursache für die Verdichtung des Aethers entsteht aus der Anziehung der benachbarten ponderablen Kerne, und die Wirkung hiervon wird sich in einer grösseren Verdichtung in der Nähe der Oberfläche der Wärmehüllen bemerkbar machen. Die erste Ursache ist die normale, in Folge welcher die Temperaturgleichheit mit den benachbarten Körpern hergestellt wird: die andere Ursache ist eine besondere, in Folge welcher sich die Wärmehüllen nach der Oberfläche hin so stark verdichten, dass sie, unabhängig von dem Volumen, eine gleiche Wärmemenge enthalten. Wird daher ein solches Körperatom erhitzt, so wird sich, in Folge der normalen Wirkung des inneren Kernes, die Wärme um diesen Kern herum mit grösserer Dichtigkeit ablagern; es werden, von Innen nach Aussen gerechnet, Schichten von abnehmender Dichtigkeit entstehen, und von der Grösse des Atomvolumens bleibt man, in Folge der besonders wirkenden verdichtenden Kraft der benachbarten Körperatome, unabhängig. Die um den materiellen Kern herum sich ablagernde Wärme bleibt daher, bei der Temperaturerhöhung, nur noch von den Wärmeschichten ab-

hängig, die sich um den materiellen Kern herum, von Innen nach Aussen hin gerechnet, mit abnehmender Dichtigkeit ablagern werden. Diese Wärmemenge ist aber von dem Inhalte der einzelnen Schichten abhängig. Die Inhalte der einzelnen Schichten sind aber von dem Inhalt der Schicht abhängig, welche zunächst das Kernvolumen berührt: die Summe aller ist daher durch die Grösse des Kernvolumens bestimmt. Wir finden daher für die Wärmemenge, welche die einzelnen Atome der festen Körper einhüllt, eine ähnliche Beziehung, wie für die Wärme der permanenten Gase: nämlich, dass die Wärme, welche zur Temperaturerhöhung dient, allein von dem Kernvolumen der eingeschlossenen Substanz abhängig ist, und dass sie zu diesem im einfachen directen Verhältniss steht.

Das von Dulong und Petit aufgestellte Gesetz: „alle Atome haben eine gleiche Wärmecapacität" muss daher so lauten: die Atome (der Gase und festen Körper) haben eine gleiche Wärmecapacität, wenn man sie auf dasselbe Kernvolumen reducirt.

Es ist leicht einzusehen, wie die Reduction auf dasselbe Kernvolumen zu verstehen ist, nämlich so, dass man mit dem Volumen der materiellen Kernsubstanz dividirt. Wir haben schon bei den nicht condensirbaren Gasen gefunden, dass die Kernvolume für Kohlenstoff und Sauerstoff = $^1/_2$, für Wasserstoff und Stickstoff = 1, und dass für die hieraus zusammengesetzten Körper, den Principien der atomistischen Theorie gemäss (nach welchen bei der chemischen Verbindung bloss eine Nebeneinanderlagerung der Atome erfolgt), die Kernvolume der zusammengesetzten Körper der Summe der Kernvolume der Bestandtheile gleich sind.

Den Kohlenstoff finden wir auch bei den festen Körpern wieder, und da die materielle Kernsubstanz von dem Aggregatzustand unabhängig sein muss, werden wir auch hier das Kernvolumen des Kohlenstoffes = $^1/_2$ setzen müssen.

Da nun die einfachen Körper der Abtheilung II. für die Atomwärme das Doppelte, und die Körper der Abtheilung III. das Vierfache der Atomwärme des Kohlenstoffes liefern, so werden wir berechtigt, die Kernvolume für die Körper der zweiten Abtheilung = 1, und für die Körper der dritten Abthei-

ung = 2 zu setzen. Wird daher durch diese Zahlen die specifische Wärme der Aequivalente dividirt, so erhalten wir allenthalben gleiche Werthe; nämlich die Zahlen, welche innerhalb der zweiten Abtheilung verzeichnet sind, da für alle diese Körper das Kernvolumen gleich 1 angenommen worden ist.

Wir bemerken hierbei ausdrücklich, dass es immerhin ungenau ist, die Zahlen der einzelnen Abtheilungen der dritten Columne der vorstehenden Tabelle als gleich, und im multipeln Verhältniss zu einander stehend, anzunehmen. Wegen der abweichenden Resultate, die man für denselben Körper erhält, kann man aber, wie es auch von den hervorragendsten Physikern geschieht, diese Ungenauigkeit ausser Acht lassen.

Damit kommen wir aber dann zu einem sehr überraschenden Resultat, dass nämlich die Volume der kleinsten materiellen Theile in der Natur, die wir sonst nicht messen können, in einem sehr einfachen multipeln Verhältniss stehen, während die Gewichte der kleinsten materiellen Theile, die wir sehr genau bestimmen können, in einem sehr zusammengesetzten und durchaus nicht multipeln Verhältniss stehen.

Es verdient noch angeführt zu werden, dass man aus der specifischen Wärme der Atome (im Mittel erhält man aus der zweiten Abtheilung 3,12), wenn man mit dem Kernvolumen ($^1/_2$, 1 oder 2) multiplicirt und durch das Atomgewicht dividirt, die specifische Wärme eines Körpers wird berechnen können, und dass man dadurch eine grosse Erleichterung in der Rechnung bei der Auflösung physikalischer Aufgaben gewinnt, indem so der Gebrauch von Tabellen entbehrlich gemacht wird.

c. Chemisch zusammengesetzte starre Körper.

§. 54. Wenn nun der vorhin aufgestellte Satz richtig ist, nach welchem „die specifische Wärme der Atome, reducirt auf dasselbe Kernvolumen, immer denselben Werth hat“, so muss sich dies auch bei den chemisch zusammengesetzten Körpern erkennen lassen. Wir dürfen daher nur die

specifische Wärme der zusammengesetzten Körper mit c
Summme der Aequivalentgewichte der Bestandtheile multip
ciren und werden so die specifische Wärme der Atome e
halten. Wird die so erhaltene Zahl mit der Summe der Ker
volume der Bestandtheile, welche nach der atomistische
Theorie dem Kernvolumen des zusammengesetzten Körpe
gleich ist, dividirt, so werden wir die specifische Wärme de
Atome der zusammengesetzten Körper, reducirt auf dasselb
Kernvolumen, erhalten.

Nach Regnault's Versuchen zusammengestellt, erhalte
wir dann die in der Tabelle enthaltenen Werthe für die spe
cifische Wärme der Körper, welche mit dem Atomgewich
multiplicirt die Zahlen der fünften Columne liefern.

Werden endlich diese Zahlen durch die Kernvolume de
sechsten Columne, welche der chemischen Formel gemäss dor
angegeben sind, dividirt, so erhält man die Zahlen der sieben
ten Columne.

Man erkennt, dass diese Zahlenwerthe unter sich, sowi
auch mit denen der einfachen Elemente, soweit sie aus de
vorigen Tabelle ersichtlich sind, innerhalb der Grenzen, wel
che durch die Versuchswerthe selbst bedingt werden, mi
einer Genauigkeit, wie sie sich hierbei erwarten lässt, über
einstimmen.

Tabelle
über die relative Atomwärme der zusammengesetzten Körper.

1	2	3	4	5	6	7
Namen.	Formel.	Mittlere specifische Wärme.	Aequivalentgewicht.	Specifische Wärme der Atome (Product).	Volume der ponderablen Kerne.	Quotient der beiden letzten Werthe.
I. Oxyde und Schwefelmetalle.						
Bleioxyd, pulverförmig .	PbO	0,0512	111,6	5,71	1 + ½	3,80
Quecksilberoxyd	HgO	0,0518	108,0	5,59	1 + ½	3,72
Manganoxydul	MnO	0,1570	35,6	5,58	1 + ½	3,71
Kupferoxyd	CuO	0,1420	39,7	5,63	1 + ½	3,75
Nickeloxyd, geglüht . .	NiO	0,1588	37,6	5,96	1 + ½	3,97
Bittererde	MgO	0,2439	20,6	5,03	1 + ½	3,35
Zinkoxyd	ZnO	0,1248	40,5	5,05	1 + ½	3,35
Schwefeleisen	FeS	0,1357	44	5,97	1 + 1	2,98
Schwefelnickel	NiS	0,1281	45,6	5,83	1 + 1	2,92
Schwefelkobalt	CoS	0,1251	45,5	5,69	1 + 1	2,84

1	2	3	4	5	6	7
Namen.	Formel.	Mittlere specifische Wärme.	Aequivalentgewicht.	Specifische Wärme der Atome (Product).	Volume der ponderablen Kerne.	Quotient der beiden letzten Werthe.
Schwefelzink	$Zn\,S$	0,1230	48,5	5,97	1 + 1	2,98
Schwefelblei	$Pb\,S$	0,0508	119,6	6,07	1 + 1	3,04
Schwefelquecksilber . .	$Hg\,S$	0,0512	116	5,94	1 + 1	2,97
Schwefelzinn	$Sn\,S$	0,0836	74,8	6,25	1 + 1	3,13
Schwefelkupfer	$Cu_2\,S$	0,1212	79,4	9,62	2 . 1 + 1	3,21
Schwefelsilber	$Ag\,S$	0,0746	124,1	9,25	2 + 1	3,08
Eisenoxyd	$Fe_2\,O_3$	0,1700	80	13,60	2 . 1 + 3 . ½	3,89
Chromoxyd	$Cr_2\,O_3$	0,1796	76,6	13,75	2 . 1 + 3 . ½	3,92
Thonerde (Corund) . . .	$Al_2\,O_3$	0,1976	51,4	10,15	2 . 1 + 3 . ½	2,89
„ (Sapphir) . .	$Al_2\,O_3$	0,2173	51,4	11,16	2 . 1 + 3 . ½	3,18
Wismuthoxyd	$Bi\,O_3$	0,0605	236,8	14,32	2 + 3 . ½	4,09
Antimonoxyd	$Sb\,O_3$	0,0901	153,0	13,79	2 + 3 . ½	3,94
Arsenige Säure	$As\,O_3$	0,1278	99	12,65	2 + 3 . ½	3,33
Schwefelantimon	$Sb\,S$	0,0840	177,0	14,87	2 + 3 . 1	2,98

Schwefelzinn	SnS_2	0,1193	90,8	10,75	1 + 2 . 1	3,58
Schwefelmolybdän . . .	MoS_2	0,1233	79,7	9,82	1 + 2 . 1	3,27
Wolframsäure	WoO_3	0,0798	119,7	9,50	1 + 3 . 1/2	3,80
Molybdänsäure	MoO_3	0,1324	70,8	9,49	1 + 3 . 1/2	3,79
Kieselsäure	SiO_3	0,1913	46,1	8,83	1 + 3 . 1/2	3,53
Borsäure	BO_3	0,2378	34,9	8,29	1 + 3 . 1/2	3,31
II. Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle.						
Quecksilberchlorür . . .	Hg_2Cl	0,0520	235,5	12,24	2 . 1 + 2	3,06
Kupferchlorür	Cu_2Cl	0,1382	98,9	13,65	2 . 1 + 2	3,41
Chlorsilber	$AgCl$	0,0911	143,6	13,06	2 + 2	3,26
Chlornatrium	$NaCl$	0,2140	58,5	12,55	2 + 2	3,14
Chlorkalium	$KaCl$	0,1729	74,6	12,89	2 + 2	3,22
Bromkalium	$KaBr$	0,1132	119,1	13,48	2 + 2	3,37
Bromnatrium	$NaBr$	0,1384	103,2	14,28	2 + 2	3,57
Bromsilber	$AgBr$	0,0739	188,0	13,89	2 + 2	3,47
Quecksilberjodür	Hg_2J	0,0395	326,8	12,91	2 . 1 + 2	3,23
Kupferjodür	Cu_2J	0,0687	190,5	13,07	2 . 1 + 2	3,27
Jodkalium	KaJ	0,0819	165,9	13,59	2 + 2	3,39

1	2	3	4	5	6	7
Namen.	Formel.	Mittlere specifische Wärme.	Aequi-valent-gewicht.	Specifische Wärme der Atome (Product).	Volume der ponderablen Kerne.	Quotient der beiden letzten Werthe.
Jodnatrium	Na J	0,0868	150,1	13,02	2 + 2	3,26
Jodsilber	Ag J	0,0616	234,8	14,46	2 + 2	3,62
Chlorbarium	Ba Cl	0,0895	104,0	9,29	1 + 2	3,10
Chlorstrontium	Sr Cl	0,1199	79,1	9,49	1 + 2	3,16
Chlorkalium	Ca Cl	0,1642	55,5	9,11	1 + 2	3,04
Chlormagnesium	Mg Cl	0,1946	48,1	9,36	1 + 2	3,12
Chlorblei	Pb Cl	0,0664	139,0	9,23	1 + 2	3,08
Quecksilberchlorid . . .	Hg Cl	0,0689	135,5	9,33	1 + 2	3,11
Chlorzink	Zn Cl	1,1362	67,9	9,25	1 + 2	3,08
Zinnchlorür	Sn Cl	0,1016	94,3	9,58	1 + 2	3,19
Manganchlorür	Mn Cl	0,1425	63,1	8,98	1 + 2	3,00
Bromblei	Pb Br	0,0533	183,7	9,79	1 + 2	3,26
Jodblei	Pb J	0,0426	228,4	9,81	1 + 2	3,27
Quecksilberjodid	Hg J	[illegible]	[illegible]	9,50	[illegible]	[illegible]

Arsensuperchlorür . . .	$AsCl_3$	0,1760	181,4	31,92	2 + 3 . 2	3,99
Phosphorsuperchlorür .	PCl_3	0,2092	137,7	29,81	2 + 3 . 2	3,60
III. Sauerstoffsalze.						
Salpetersaures Kali . . .	KaO, NO_5	0,2387	101,1	24,14	(2½) + (1 + 5 . ½)	4,02
„ Natron .	NaO, NO_5	0,2782	85,2	23,70	(2½) + (1 + 5 . ½)	3,95
„ Silberoxyd	AgO, NO_5	0,1435	170,0	24,40	(2½) + (1 + 5 . ½)	4,06
Chlorsaures Kali	KaO, ClO_5	0,2095	122,5	25,68	(2½) + (2 + 5 . ½)	3,68
Arsensaures Kali	KaO, AsO_5	0,1536	162,1	25,33	(2½) + (2 + 5 . ½)	3,62
Metaphosphorsaurer Kalk	CaO, PO_5	0,1992	99,4	19,79	(1½) + (2 + 5 . ½)	3,29
Salpetersaurer Baryt . .	BaO, NO_5	0,1523	130,4	19,86	(1½) + (1 + 5 . ½)	3,97
„ Strontian	SrO, NO_5	0,1683	105,7	17,78	(1½) + (1 + 5 . ½)	3,56
Phosphorsaures Bleioxyd	$3PbO, PO_5$	0,0798	460,4	32,40	3 (1½) + (2 + 5 . ½)	3,60
Arsensaures Bleioxyd . .	$3PbO, AsO_5$	0,0728	449,7	32,74	3 (1½) + (2 + 5 . ½)	3,64
Schwefelsaures Kali . .	KaO, SO_3	0,1901	87,1	16,56	(2½) + (1 + 3 . ½)	3,31
„ Natron .	NaO, SO_3	0,2311	71,2	16,45	(2½) + (1 + 3 . ½)	3,29
Chromsaures Kali . . .	KaO, CrO_3	0,1850	97,4	18,04	(2½) + (1 + 3 . ½)	3,60
Borsaures Kali	KaO, BO_3	0,2048	82,0	16,80	(2½) + (1 + 3 . ½)	3,36
„ Natron . . .	NaO, BO_3	0,2571	66,1	17,01	(2½) + (1 + 3 . ½)	3,40

1	2	3	4	5	6	7
Namen.	Formel.	Mittlere specifische Wärme.	Aequi-valent-gewicht.	Specifische Wärme der Atome (Product).	Volume der ponderablen Kerne.	Quotient der beiden letzten Werthe.
Schwefelsaurer Baryt . .	BaO, SO_3	0,1128	116,4	13,13	$(1^1/_2) + (1 + 3 . ^1/_2)$	3,28
„ Strontian	SrO, SO_3	0,1428	91,7	13,09	$(1^1/_2) + (1 + 3 . ^1/_2)$	3,27
„ Kalk . .	CaO, SO_3	0,1965	68,0	13,37	$(1^1/_2) + (1 + 3 . ^1/_2)$	3,34
Schwefelsaure Magnesia	MgO, SO_3	0,2216	60,6	13,44	$(1^1/_2) + (1 + 3 . ^1/_2)$	3,36
Schwefelsaures Bleioxyd	PbO, SO_3	0,0872	151,6	14,02	$(1^1/_2) + (1 + 3 . ^1/_2)$	3,50
Borsaures Bleioxyd . .	PbO, BO_3	0,0905	146,5	13,25	$(1^1/_2) + (1 + 3 . ^1/_2)$	3,31
Kohlensaures Kali . . .	KaO, CO_2	0,2162	69,1	14,94	$(2^1/_2) + (^1/_2 + 2 . ^1/_2)$	3,58
„ Natron . .	NaO, CO_2	0,2727	53,2	14,51	$(2^1/_2) + (^1/_2 + 2 . ^1/_2)$	3,63
Kohlensaurer Kalk (Kreide)	CaO, CO_2	0,2184	50,0	10,64	$(1^1/_2) + (^1/_2 + 2 . ^1/_2)$	3,55
Kohlensaurer Baryt . .	BaO, CO_2	0,1103	98,4	10,85	$(1^1/_2) + (^1/_2 + 2 . ^1/_2)$	3,62
Kohlensaures Strontian .	SrO, CO_2	0,1448	73,7	10,07	$(1^1/_2) + (^1/_2 + 2 . ^1/_2)$	3,36

Die in der Tabelle angeführten zusammengesetzten Stoffe sammt den Angaben über die specifische Wärme habe ich aus Otto-Graham's Lehrbuch der Chemie, Band I, S. 495 entnommen. Die Columnen 4, 5 sind durch Reduction der Aequivalentgewichte auf H = 1 aus der angegebenen Tabelle berechnet worden, während ich die Aequivalentzahlen beibehalten habe, weil ich glaube, dass sie den Originalabhandlungen Regnault's entsprechen.

Die ersten Untersuchungen über die specifische Wärme zusammengesetzter Atome rühren von Neumann her. Später hat Regnault in einem sehr ausgedehnten Maasse nach dieser Richtung hin Untersuchungen angestellt und deren Resultate veröffentlicht. Bis jezt war man immer nur auf die Darstellung des Productes zurückgegangen, welches man erhält, wenn man die specifische Wärme der Gewichtseinheit einer Substanz mit dem Aequivalent- (Atom-) gewicht multiplicirt. Im Sinne der atomistischen Theorie hatte man daher bloss die specifische Wärme der (in äquivalenten Gewichtsmengen vorhandenen) Atome bestimmt. Die Resultate dieser älteren Bestimmungen sind in den ersten fünf Columnen der Tabelle enthalten. Wie man aus den Werthen der Columne 5 sehen kann, liefern die verschiedenartig zusammengesetzten Stoffe Zahlenwerthe für die specifische Wärme der Atome, welche sich als sehr verschieden erweisen. Man begnügte sich deshalb, Gruppen aus diesen zusammengesetzten Körpern zu bilden, welche die Körper von ähnlicher Constitution enthielten. Die Gruppeneintheilung ist hier festgehalten worden und in der mitgetheilten Tabelle ersichtlich gemacht. Aber eine Verbindung der Werthe verschiedener Gruppen war bisher unmöglich, weil man die Untersuchungen nicht bis auf das Volumen der materiellen Kernsubstanz der Stoffe zurückgeführt hatte. Die Beziehungen der specifischen Wärme der Atome treten dagegen für alle zusammengesetzten Körper sofort hervor, so wie man dies berücksichtigt. In der sechsten Columne habe ich die relativen Volume der ponderablen Kernsubstanzen der Stoffe, der chemischen Formel gemäss, angegeben. Diese Kernvolume stimmen durchaus mit den Werthen überein, welche früher für die Elemente angegeben worden sind. Nirgend braucht irgend welche Verdichtung

bei der Bildung zusammengesetzter Körper angenommen werden. Das Volumen der materiellen Kernsubstanz des Sauerstoffes bleibt dasselbe, gleichviel ob der Sauerstoff als Gas im isolirten Zustande vorhanden ist, oder ob er in Verbindung mit anderen Körpern feste Oxyde oder Salze liefert. Für jeden anderen einfachen Körper ist dies ohne Ausnahme ebenfalls durchgeführt. Wir nehmen einfach eine Nebeneinanderlagerung der ponderablen Kerne an, damit aus einfachen Körpern ein chemisch zusammengesetzter Körper entstehen kann, während die starre Masse der Bestandtheile dabei unverändert bleibt. Wenn es daher nöthig wäre, die atomistische Theorie noch besonders zu stützen, so würde man aus den übereinstimmenden Resultaten, welche die mitgetheilte Tabelle liefert, ohne Zweifel eine Stütze für die Gültigkeit der Grundanschauung entnehmen können. Die einzigen Körper, welche ein von den anderen Stoffen sehr abweichendes, kleines Kernvolumen zeigen, sind Sauerstoff und Kohlenstoff*).

---

*) Der Kohlenstoff macht in seiner Verbindung mit Sauerstoff auch noch in anderer Weise von allen anderen Körpern eine bemerkenswerthe Ausnahme. Alle anderen Elemente zeigen sich, wenn sie in verschiedenen Oxydationsstufen mit Sauerstoff verbunden sind, in den höchsten Oxydationsstufen als die stärksten Säuren; sie gehen in schwächere Säuren über, während sie Sauerstoff verlieren, und erlangen, bei fortgesetzter Verminderung des Sauerstoffgehaltes, endlich basische Eigenschaften. Das höchste Oxyd des Kohlenstoffes, die Kohlensäure, ist dagegen eine schwächere Säure, als mehrere andere niedere Oxydationsstufen des Kohlenstoffes es sind. Wir sehen also den Kohlenstoff in seinem chemischen Verhalten als Ausnahme von einer Regel auftreten, die sonst für alle anderen Körper gilt; wir finden aber auch, dass er in physikalischer Beziehung als Stoff, dessen ponderable Kerne nur Halbvolume sind, gegen die anderen Körper als Ausnahme hervortritt; wir finden, dass bei einer Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff das Volumen der ponderablen Kerne bei der Verbindung immer um $^1/_2$ zunimmt, gleichviel, ob man 1 Atom Sauerstoff, welches eine höhere Oxydationsstufe bedingt, oder ob man 1 Atom Kohlenstoff, welches eine andere Oxydationsstufe bedingt, in die Verbindung mit aufgenommen denkt. Bei den anderen Sauerstoffsäuren findet man dagegen, durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff, das Kernvolumen um $^1/_2$, durch Aufnahme von 1 Atom E, unter E eins der Elemente verstanden, das Kernvolumen um 1 oder bei P, As u. s. w. um 2 sich vermehren. Der Charakter der letzteren Verbindungen muss daher, schon wenn man

Das Volumen der ponderablen Kernsubstanzen ist für beide Stoffe = $^1/_2$. Fast alle anderen Körper haben ponderable Kerne, deren Volume doppelt so gross sind und die daher = 1 gesetzt werden können. Hierher gehören H, N, Fe, S, Hg, Cu u. s. w. Einige Körper haben ponderable Kerne, denen das Volumen 2 zukommt. Die materiellen Kerne der Körper dieser Abtheilung nehmen also viermal soviel Raum ein, als die Kerne von Kohlenstoff und Sauerstoff. Diese Körper haben wir im vorigen Paragraphen schon theilweise aufgeführt, theils entnehmen wir sie aus ihren Zusammensetzungen in der letzten Tabelle. Ein zweifaches Kernvolumen zeigen: Phosphor, Arsen, Silber, Jod, Chlor *), Brom, Fluor Antimon, Gold, Wismuth, Natrium, Kalium **). Da man C und O als halbvolume Körper leicht behalten kann, so werden wir die zuletzt aufgezählten Körper, weil sie gegen die anderen ein zweifaches Kernvolumen zeigen, so bezeichnen, dass wir dem chemischen Zeichen einen horizontalen Strich beifügen. Wir werden daher zur Bezeichnung dieser Stoffe schreiben: ~~P~~, ~~As~~, ~~Ag~~, ~~I~~, ~~Cl~~, ~~Br~~, ~~F~~, ~~Sb~~, ~~Au~~, ~~Bi~~, ~~Na~~, ~~Ka~~. Diese Zeichen werden uns in der Folge, wenn von der Isomorphie die Rede sein wird, zur Erklärung der Uebereinstimmung der Krystallformen für Körper von gleicher atomistischer Zusammensetzung, sowie auch in den darauf folgenden Paragraphen, zur Darstellung der Beziehungen, welche zwischen dem Volumen, der specifischen Wärme, den Atomgewichten und den Molekularkräften bestehen, gute Dienste leisten.

---

auf die Volume der ponderablen Kerne allein Rücksicht nimmt, anders hervortreten, als bei den Verbindungen, welche zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff hergestellt werden können.

*) Chlor, Fluor, Brom haben wir aus ihrer Aehnlichkeit in Verbindungen, mit Jod dasselbe Kernvolumen gegeben, was sich auch nach der Tabelle als richtig erweist.

**) Vielleicht gehören noch einige andere Körper hierher; aber ich kann, aus Mangel an Hülfsmitteln, die Untersuchungen nicht so weit fortführen, dass ich für die Vollzähligkeit des Verzeichnisses der Körper von zweifachem Kernvolumen bürgen könnte.

Ueber die specifische Wärme der starren Körper.

§. 55. Das Schlussresultat, welches wir aus den Tabellen ziehen können, ist also so beschaffen, dass wir bei den Elementen sowie bei den chemisch zusammengesetzten Körpern (annähernd) für die specifische Wärme eines Atomes, bezogen auf die Volumeneinheit, zu derselben Zahl gelangen. Nehmen wir dafür 3,12 an, weil dies das Mittel aller der Werthe ist, welches sich für die starren Elemente ergeben hatte. Diese Zahl wird nun einen guten Anhalt dafür bieten, um aus der chemischen Formel und aus den Atomgewichten die specifische Wärme der Gewichtseinheit eines der starren Körper zu bestimmen. Man wird in der That leicht finden, dass man durch Umkehrung der algebraischen Operationen, die zur Bestimmung dieser Zahl führten, indem man von dieser Zahl ausgeht, aus den Atomgewichten und aus der Zusammensetzung die specifische Wärme wird berechnen können. Man wird daher zur Bestimmung der specifischen Wärme einfach die Zahl 3,12 mit dem Quotienten

$$\frac{\text{Anzahl der Elemente}}{\text{Atomgewicht}} = \frac{s}{m}$$

zu multipliciren haben. In der Summe sind jedoch, wie es in dem Vorhergehenden entwickelt worden ist, C und O mit $1/2$, und die aufgezählten Stoffe von zweifachem Kernvolumen mit 2 in Rechnung zu bringen. Auch bei dieser Art von Untersuchungen empfiehlt sich daher die vorhin erwähnte Bezeichnung für die mit doppeltem Kernvolumen auftretenden Elemente.

Beispiel. Welches ist die specifische Wärme des Zinnchlorürs (Sn Ꞓl)?

Man erhält:

$$3{,}12 \, \frac{1 + 2}{93{,}5} = 0{,}1010. \quad \text{(Regnault fand 0,1016).}$$

Isomorphie.

§. 56. Durch eine regelmässige Nebeneinanderlagerung der mit einer Wärmehülle versehenen ponderablen Kerne entstehen

die Krystalle. Da die Materie im Volumen, im Gewicht und in der Form allein das Unveränderliche ist, so lässt sich leicht erkennen, dass bei der Bildung der Krystalle diese Factoren einen hervorragenden Einfluss ausüben werden. Weil die Krystalle aus einer räumlichen Nebeneinanderlagerung der mit Wärmehüllen umgebenen materiellen Atome hervorgehen, darum ist die Form der Krystalle von der Dichte der materiellen Kerne, also vom Atomgewicht der Moleküle, unabhängig. Von Einfluss auf die Krystallbildung bleibt daher nur noch das Volumen der ponderablen Kerne der Atome und die geometrische Gestalt derselben. Mitscherlich wies zuerst eine grosse Aehnlichkeit der Krystallformen für viele einfache und zusammengesetzte Körper nach, und nannte die Körper, welche in derselben Krystallgestalt auftreten: isomorphe Körper. Das Gesetz, auf welches er geleitet wurde, ist folgendes: Von einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise verbundener Atome entsteht gleiche Krystallgestalt.

Nach diesem Gesetz wird also die Gleichheit der Form der isomorphen Körper von der Gleichheit der chemischen Constitution abhängig gemacht, und, insofern diese durch die chemische Formel angedeutet wird, kann man sagen: isomorphe Körper müssen gleiche chemische Formeln haben. Die chemische Formel bezeichnet aber nach der atomistischen Wärmetheorie den räumlichen Inhalt der materiellen Kernsubstanz der Atome; darum wollen wir das Gesetz hier so ausdrücken: isomorphe Körper sind solche, deren materielle Kerne gleiche Volume einnehmen. Da die meisten Elemente in ihren materiellen Kernen Einvolume sind, so fällt für solche Körper der zuletzt angeführte Ausdruck mit der zuerst gegebenen Form des Mitscherlich'schen Gesetzes zusammen; aber dies ist nicht nothwendig immer der Fall, denn unsere Bestimmung für die Möglichkeit der isomorphen Krystallbildung ist weiter, als die von Mitscherlich aufgestellte Form des Gesetzes, sie lässt daher die Isomorphie noch zu, da wo sie nach der engeren Bestimmung von Mitscherlich nicht mehr möglich ist; sie gestattet nämlich dann noch das Auftreten isomorpher Krystallgestalten, wenn die Formel, welche die chemische Constitution der Mo-

leküle ausdrückt, für verschiedene Körper verschieden ist, **wenn nur die Summe der Kernvolume der Bestandtheile dieselbe bleibt.** Nach unserer Bezeichnung wird daher 1 Atom der Körper, deren Kernvolume gleich 2 gefunden worden ist, 2 Atome eines anderen Körpers vertreten können, deren Kernvolume gleich 1 gefunden worden sind. Nach dieser Richtung hin scheint aber auch gerade eine Erweiterung des Mitscherlich'schen Gesetzes nothwendig zu sein, denn es haben sich erfahrungsmässig nach dieser Richtung hin Abweichungen von dem Gesetz gezeigt, welche in die vorhin aufgestellte Regel fallen.

Es sollen hier hauptsächlich einige von den isomorphen Krystallen, welche ihrer chemischen Formel nach von einander abweichen, aufgezählt werden.

Zunächst ist klar, dass, den Entwickelungen des vorigen Paragraphen gemäss, die Elemente C und O, weil sie halbvolume Kernatome haben, kein anderes Element vertreten können, und ebenso werden die Elemente P, As, Cl u. s. w., weil sie zweivolume Kernatome haben, kein einfaches Atom der einvolumen Substanzen isomorph vertreten können, sondern sie werden zur Herstellung isomorpher Krystalle mit 2 Atomen dieser Stoffe oder mit 4 Atomen C oder O äquivalent sein.

Isomorph sind:

Arseniknickel: Ni_2As, Antimonnickel: Ni_2Sb, Schwefelnickel: NiS oder Ni_2S_2.

Wir müssen, dem §. 55 gemäss, schreiben:

Arseniknickel: Ni_2As, Antimonnickel: Ni_2Sb, Schwefelnickel: Ni_2S_2.

Isomorph sind:

Schwefelkies: FeS_2, und Speisskobalt: $CoAs$.

Wir schreiben:

Schwefelkies: FeS_2, und Speisskobalt: $CoAs$.

Ferner:

Halbschwefelkupfer: Cu_2S, und Schwefelsilber: AgS.

Wir schreiben:

Halbschwefelkupfer: Cu_2S, und Schwefelsilber: AgS.

Da sich die Isomorphie am besten bei den Salzen beobachten lässt, weil diese vorzugsweise schöne Krystalle bilden,

wollen wir der Reihe nach die Fälle zusammenstellen, bei
nen die Säure oder das Halogen, und die, bei denen die
se oder das Metall verschieden ist.

Isomorph sind die Salze derselben Base von der Wolfram-
ure, $Wo\,O_3$, und der Molybdänsäure, $Mo\,O_3$; es sind ferner
morph, bei derselben Base, die Salze der Schwefelsäure,
O_3, Selensäure, $Se\,O_3$, Chromsäure, $Cr\,O_3$, und der Mangan-
ure, $Mn\,O_3$. Die chemische Formel ist dieselbe, und die
emente, nach denen die Säuren bezeichnet sind, haben das
rnvolumen = 1.

Isomorph sind die Salze der Phosphor- und der Arsen-
ure. Die chemischen Formeln sind gleich: PO_5 und $As\,O_5$,
d P und As haben Atome von dem Kernvolumen 2.

Chlor, Brom, Jod sind bei analogen Verbindungen immer
omorph, sowohl die Chlorüre, Jodüre, Bromüre, als auch die
hlor-, Jod-, Bromsäuresalze, und endlich auch die Ueber-
lor- und Ueberjodsäuresalze. Die chemische Formel liefert
mmer dieselbe Anzahl Atome, und Cl, Br, I haben das Kern-
olumen 2.

Die Ueberchlorsäure- ($Cl\,O_7$) Salze sind isomorph den
Uebermangansäure- ($Mn_2\,O_7$) Salzen. Wir müssen mit Rück-
icht auf die Kernvolume schreiben: $Cl\,O_7$ und $Mn_2\,O_7$; dann
ritt aber ihre Aequivalenz hervor.

Isomorphe Gruppen von Salzen, in denen dieselbe Säure
mit verschiedenen Basen verbunden ist, sind noch häufiger
ls die vorigen anzutreffen. Hierher gehören die Kohlensäure-
salze mit Kalk, $Ca\,O$, Magnesia, $Mg\,O$, Manganoxyd, $Mn\,O$,
Eisenoxydul, $Fe\,O$, Zinkoxyd, $Zn\,O$. Die Baryt-, Strontian-
und Bleisalze der Kohlensäure sind isomorph, und ebenso die
der Schwefelsäure; aber die Schwefelsäuresalze sind nicht
mit den Kohlensäuresalzen isomorph; denn die Anzahl der
einfachen Atome in SO_3 und CO_2 sind nicht gleich, und S ist
-volumig, C $^1/_2$-volumig.

Die Kali- ($Ka\,O$) und Ammoniumoxyd- ($H_4\,NO$) Salze
mit derselben Säure sind isomorph. Diese Isomorphie lässt
ich aber weder durch die Gleichheit der chemischen Formel,
noch durch die Uebereinstimmung der Kernvolume nach-
weisen.

Schwefelsaures Natron, $Na O, SO_3$, und schwefelsaures Silberoxyd, $Ag O, SO_3$, sind isomorph; denn alle Elemente sind sonst gleich, und Natrium sowie Silber gehören in die Classe der Stoffe, deren Kernvolumen = 2 ist.

Isomorph sind noch einige Salze von verschiedener Zusammensetzung. Salpetersaures Natron, $Na O, NO_5$, hat die eine Gestalt des dimorphen kohlensauren Kalkes (des Kalkspaths), und salpetersaures Kali, $Ka O, NO_5$, hat die andere Form des kohlensauren Kalkes (des Arragonits).

Schreiben wir:

Kohlensauren Kalk: $2 (Ca O, CO_2)$,

so ist die Summe der Kerne der Atome 6 genau so wie bei den beiden anderen Salzen.

Aehnliche Beispiele wie die vorigen liessen sich aus der Gruppe der Doppelsalze und der Alaune entnehmen, um aus der Zusammensetzung und dem Kernvolumen der Atome die Möglichkeit der Isomorphie abzuleiten. Es wird aber eine speciellere Mittheilung hier übergangen, weil man es erfahrungsmässig kennt, dass bei den Krystallen, welche aus sehr vielen Elementen zusammengesetzte Atome enthalten, der Einfluss jedes einzelnen Atomes gegen die Gesammtheit derselben, wie es auch unserem Satze entspricht, immer mehr zurücktritt. Aus den vorstehenden Beispielen ist ersichtlich, dass die Isomorphie bei gleichem Volumen der Kerne der Moleküle als möglich nachgewiesen werden kann. Ob die Isomorphie aber auch immer nothwendig wird, das hängt offenbar auch noch von der geometrischen Gestalt der ponderablen Kernatome ab. Man hat vielfach die Körper, welche immer isomorph auftreten, in Gruppen gebracht. Man findet derartige Gruppen in den Lehrbüchern der Mineralogie und Chemie, und wir schliessen aus der Existenz solcher Gruppen, dass die Körper einer Gruppe isomorpher Substanzen ponderable Kerne besitzen, deren geometrische Gestalten gleich resp. ähnlich sind. Eine genauere Bestimmung der geometrischen Form der ponderablen Kerne der Körperatome erscheint uns für jetzt unmöglich.

Isomorphe Körper können sich bei der Krystallbildung gegenseitig vertreten. Die Leichtigkeit, mit welcher dies ge-

schehen kann, wird offenbar neben dem, was vorhin über die Grösse und Form der ponderablen Kerne gesagt worden ist, von dem Volumen und von der Form der Wärmehülle abhängig sein, welche die ponderablen Kerne umgiebt. Das Volumen der Wärmehülle bedingt aber den Raum, welchen 1 Atom eines Körpers im Raum einnimmt, es ist also identisch mit dem Begriff „Atomvolumen". — Die Bestimmung der Grösse der Atomvolume lässt sich aber nach §. 53 treffen. Wenn man dies für verschiedene Körper ausführt, so wird man bei Vergleichung der so erhaltenen Zahlenwerthe finden, dass sich Körper von gleichen Atomvolumen besonders leicht bei der Krystallbildung gegenseitig ersetzen können.

Ueber die reellen und ideellen Atomvolume, sowie über den Einfluss der Molekularanziehung bei den gas- und dampfförmigen Körpern.

§. 57. Da wir in dem Raume, welchen die kleinsten Körpertheile einnehmen, den materiellen starren Kern und die den Kern einhüllende Wärmesphäre zu unterscheiden haben, so werden wir das Volumen des ponderablen Kernes schlechtweg als das „Kernvolumen", und das Volumen, welches der ponderable Kern sammt seiner Wärmehülle einnimmt, als das „Atomvolumen" bezeichnen.

Für uns messbar treten die Körper mit ihrem Atomvolumen im Raume auf. Es wurde 1805 zuerst von Humboldt und Gay-Lussac bemerkt, dass die Volume, in welchen sich Sauerstoff und Wasserstoff mit einander zu einer chemischen Verbindung vereinigen, in einem sehr einfachen Verhältniss zu einander stehen. Diese Entdeckung gab die Grundlage zur Aufstellung einer Theorie, nach welcher die Gase und Dämpfe überhaupt sich in einfachen Maassverhältnissen mit einander verbinden. So richtig wie die Grundlage dieser Theorie in der Erkenntniss der Verbindungen, welche die permanenten Gase eingehen, ist, so viele Differenzpunkte mit der atomistischen Theorie stellten sich heraus, als man allen Atomen gleiche Volume im gasförmigen Zustande zuerkannte, und

auch andere Gase und Dämpfe dieser Volumentheorie unterwerfen wollte. Dass solche Differenzen entstehen mussten, liegt aber darin, dass man nur die Atomvolume der Gase und Dämpfe in Betracht zog. Die Atomvolume dieser Aggregatform bestehen aber im Wesentlichen aus den Wärmehüllen, und diese Wärmehüllen sind für leichter condensirbare Gase und Dämpfe nach einem anderen Gesetz gebildet, als für die permanenten Gase. Sie sind entschieden an ihrer Oberfläche von grösserer Gesammtspannung, als bei den ideellen Gasen, da diese Spannung sowohl den gleichen äusseren Druck äussern, als auch der Molekularanziehung der Dampftheile das Gleichgewicht halten muss. Da die Molekularanziehung für jeden besonderen Dampf einen besonderen Werth haben wird, so verglich man bei gleicher äusserer Spannung ungleichartige Werthe. Nach unserer Theorie hat jedes leicht condensirbare Gas wegen der Molekularanziehung immer ein kleineres Atomvolumen, als es ohne Wirkung der Molekularkräfte besitzen würde. Wenn man von dem ideellen Atomvolumen das wirklich vorhandene Atomvolumen subtrahirt, so erhält man das durch die Molekularanziehung verschwundene Volumen, und wenn man jene Differenz durch das ideelle Atomvolumen dividirt, so erhält man einen Quotienten, der die condensirende Wirkung der Molekularkräfte bezeichnet. Diesen Quotienten werde ich schlechtweg die „Condensation“ nennen. Dieser Quotient ist für die uncondensirbaren Gase $= 0$, und für die anderen Gase und Dämpfe ein echter Bruch, der sich immer mehr seinem Grenzwerth 1 nähert, je stärker die durch die Molekularanziehung hervorgerufene Condensation ist. Er giebt daher an, wie weit sich die Dämpfe vom ideellen Gaszustande entfernen.

Von vielen Gasen und Dämpfen hat man die Atomvolume in der Art bestimmt, dass man — wie es dem Begriff des Atomvolumens entspricht — die Volume (V) von äquivalenten Gewichtsmengen (A) durch Division mit dem specifischen Gewicht (a) in das Aequivalentgewicht berechnet. Denn da äquivalente Gewichtsmengen der Körper gleichviel Atome enthalten, so muss das Atomvolumen dem Volumen äquivalenter Gewichte einfach und direct proportional sein.

Für die absoluten Gewichte äquivalenter Gewichtsmengen gilt aber die Gleichung:

$$A = V . a.$$

Hieraus folgt:

$$V = \frac{A}{a}.$$

Die ideellen Atomvolume der chemisch einfachen Körper kann man nun aber ebenfalls bestimmen; denn diese müssen, je nachdem das Kernvolumen $^1/_2$, 1 oder 2 ist, dem Atomvolumen des Sauerstoffes oder dem des Wasserstoffes gleich oder doppelt so gross als letzteres sein.

Man sollte meinen, es würden sich durch Division der so bestimmten Zahlen aus den Quotienten:

$$\frac{\text{wirkliches Atomvolumen}}{\text{ideelles Atomvolumen}}$$

für die verschiedenen Gase und Dämpfe, die sich, ihrer Condensationsfähigkeit nach, bei Veränderung des (äusseren) Druckes und der Temperatur so sehr verschieden verhalten, sehr verschiedene Zahlen ergeben, welche wir als Maass für die innere Wirkung der Molekularanziehung ansehen müssten: aber dies ist durchaus nicht der Fall, da die Condensation fast immer nahezu ganze Zahlen liefert, welche unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss stehen.

Da wir in der Bestimmung der Condensation von dem, was man bisher in der Volumtheorie unter Condensation verstand, sehr abweichen, so soll — um allen Missverständnissen vorzubeugen — ein bestimmtes Beispiel ausführlich erläutert werden.

Der chemischen Zusammensetzung nach besteht Chlorwasserstoff (H Cl) aus 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff. Im gasförmigen Zustande findet man, dass 1 Maass Chlor und 1 Maass Wasserstoff sich genau zu 2 Maass Chlorwasserstoff vereinigen. Man schliesst daher: 1 Maass Chlor, 1 Maass Wasserstoff und 2 Maass Chlorwasserstoff enthalten gleich viel Atome, man rechnet das Atomvolumen des Chlors und des Wasserstoffs deshalb gleich, und findet das des Chlorwasserstoffs doppelt so gross: nirgend kommt man bei

diesem Prozess nach der gewöhnlichen Volumentheorie auf eine Condensation. Eine solche Schlussfolgerung entspricht aber dem Verhalten der erwähnten drei Körper durchaus nicht: denn Chlor ist ein leicht condensirbares Gas, Wasserstoff ist ein uncondensirbares Gas und Chlorwasserstoff steht zwischen beiden. Wir finden dagegen Folgendes:

Chlor hat ein Kernvolumen . . . . = 2
Wasserstoff hat ein Kernvolumen . . = 1
Chlorwasserstoff hat ein Kernvolumen = 3

Die Atomvolume im ideellen Gaszustande (die ideellen Atomvolume) — denen sich bei fortgesetzter Ausdehnung die wirklichen Atomvolume immer mehr nähern werden —, also die ideellen Atomvolume dieser Körper werden sich daher ebenfalls wie 2 : 1 : 3 verhalten.

Das wirkliche Atomvolumen ist dagegen:
für Chlor = 1, für Wasserstoff = 1, für Chlorwasserstoff = 2.

Wir finden daher die Condensationsquotienten:

für Chlor . . . . $= \frac{2 - 1}{2} = \frac{1}{2}$,

für Wasserstoff . . $= \frac{1 - 1}{1} = 0$,

für Chlorwasserstoff $= \frac{3 - 2}{3} = \frac{1}{3}$.

Wir finden daher, dass schon beim Chlor, so wie es im gasförmigen Zustande besteht, eine Condensation stattgefunden hat, nämlich eine Condensation auf $^1/_2$ seines ideell gasförmigen Volumens. Die Condensation des Chlorwasserstoffs, obgleich eine solche in Folge der anziehenden Wirkung der Molekularkräfte ebenfalls stattgefunden hat, ist nur bis auf $^2/_3$ des ideell gasförmigen Zustandes geschehen. Die Condensationsquotienten $^1/_2$ für Cl, 0 für H, und $^1/_3$ für ClH entsprechen aber dem wirklichen Verhalten dieser Stoffe mehr, als es nach der alten Volumentheorie der Fall ist, in welcher der gasförmige Zustand dieser Stoffe gar nicht unterschieden wird, wobei man auf gar keine Condensation kam, weil man die Molekularanziehung gar nicht mit in Rechnung ziehen konnte.

In derselben Weise berechnet, würden wir für Schwefel-
ımpf finden, dass dessen ideelles Atomvolumen = 1, und
ssen wirkliches Atomvolumen = $^1/_6$ ist; weil 1 Maass Sauer-
off und $^1/_3$ Maass Schwefeldampf gleichviel Atome enthalten,
ıd das ideelle Atomvolumen des Sauerstoffs gleich $^1/_2$ ist,
ämlich gleich $^1/_2$ des Atomvolumens des Wasserstoffs, das
er als Einheit dient.

Durch die Molekularanziehung der Schwefeltheilchen ist
ıher der Schwefeldampf im gewöhnlichen Zustande von dem
olumen 1 auf $^1/_6$ reducirt worden.

Wir finden daher den Condensationsquotienten

$$\text{für Schwefeldampf} = \frac{1 - {}^1/_6}{1} = {}^5/_6.$$

Wir finden das ideelle Atomvolumen für Phosphor (P)
= 2, entsprechend seinem Kernvolumen. Das wirkliche Atom-
volumen des Phosphordampfes ist = $^1/_2$. Wir finden daher
len Condensationsquotienten

$$\text{für Phosphordampf} = \frac{2 - {}^1/_2}{2} = {}^3/_4.$$

In der nachstehenden Tabelle sind für einige Gase und
Dämpfe die aus der Constitution dieser Körper durch den
uotienten $\frac{\text{Aequivalentgewicht}}{\text{specifisches Gewicht}}$ zu bestimmenden wirkli-
ıen Atomvolume berechnet worden. Die ideellen Atom-
olume werden sich aber aus der chemischen Formel durch
ımmirung der Elemente berechnen lassen, wenn C und O
= $^1/_2$; H, N, S u. s. w. = 1, und Cl, P, As u. s. w., dem
aragraphen 54 gemäss, = 2 gesetzt werden: denn im ideell
sförmigen Zustande, einem Zustande, welchem sich die Kör-
r bei fortgesetzter Erhitzung und Ausdehnung immer mehr
ihern werden, müssen die ideellen Atomvolume bei glei-
em Druck in demselben Verhältniss stehen, wie die pon-
rablen Kerne der Atome.

Die Volumenverkleinerung, welche aus der Molekularanzie-
ıng resultirt, ist die Differenz der beiden vorigen Wer-
e, und die Condensation der Quotient aus den beiden
tzten.

In der Tabelle sind die chemischen Formeln so geschrie-

ben, wie es den Bestimmungen des §. 54 entspricht, und wie es die Summirung der Elemente zum Zweck der Berechnung des ideellen Atomvolumens besonders erleichtert. Die beiden Elemente C und O, welche $^1/_2$volumig sind, habe ich nicht besonders als solche markirt. Wollte man es aus Liebe zur Consequenz, so würde man demgemäss Wasser (HO), statt wie früher HO oder H_2O, schreiben $HO^{1/2}$.

Die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe habe ich nach den Angaben der mitverzeichneten Beobachter auf Wasserstoffgas als Einheit reducirt, indem ich die gewöhnlich angegebene Zahl für das specifische Gewicht, welches sich auf atmosphärische Luft als Einheit bezieht, noch durch das specifische Gewicht des Wasserstoffgases dividirte*). Nach Regnault's Angabe ist aber das specifische Gewicht des Wasserstoffs = 0,0692. Wird aber mit dieser Zahl in die gewöhnlich angegebenen Zahlen für die specifischen Gewichte dividirt, so erhält man, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, Zahlen, welche fast immer zu den Aequivalentzahlen in sehr einfachem Verhältniss stehen. Ja, mit Ausnahme eines Körpers, mit Ausnahme des Ammoniaks, kann man sagen, dass das specifische Gewicht aller Gase und Dämpfe, wenn man Wasserstoff als Einheit nimmt, entweder einfach durch die Aequivalentzahl der chemischen Formel ausgedrückt wird, oder sonst zu derselben in einem sehr einfachen multipeln Verhältniss steht.

Da aber dies im grossen Ganzen, wie man aus der Tabelle entnehmen kann, der Fall ist, so werden dadurch die Quotienten aus

$$\frac{\text{Aequivalentgewicht}}{\text{specifisches Gewicht}}$$

sehr einfache Zahlen, nämlich: $^1/_6$, $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2 u. s. w. Diese Zahlen werden bei Controlirung und Vervollständigung der Versuche höchst wahrscheinlich viel weniger eine Abänderung erleiden, als die Zahlen, welche für die Aequivalente und für die specifischen Gewichte der Dämpfe verzeichnet

*) Laurent brachte zuerst H als Einheit für die Berechnung der specifischen Gewichte der Gase in Vorschlag.

sind. Ich glaube daher, dass sich die Abrundung der Quotienten in der hier ausgeführten Weise wohl rechtfertigen lässt. Bei grösseren Differenzen, wie bei der schwefligen und selenigen Säure, beim Cyanwasserstoff, bei der Schwefelsäure und beim Ammoniak, habe ich mich jedoch rein an die Zahl gehalten, welche als Quotient aus den Versuchsresultaten berechnet werden konnte; denn ich halte es für nicht gerechtfertigt, wenn man den numerischen Werthen, welche als die Resultate der Untersuchungen unserer geschicktesten Experimentatoren angesehen werden müssen, irgend welche Gewalt anthut.

Tabelle
über die Molekularconstitution einiger Gase und Dämpfe.

Substanz	Formel	Aequivalentgewicht (*A*) $H = 1$	Specifisches Gewicht (*a*) $H = 1$		Wirkliches Atomvolumen $\left(\frac{A}{a}\right)$ $H = 1$	Ideelles Atomvolumen $H = 1$	Volumenverkleinerung durch Molekularanziehung	Molekularcondensation
Wasserstoff	H	1	1		1	1	0	0
Sauerstoff	O	8	16		0,5	0,5	0	0
Stickstoff	N	14	14		1	1	0	0
Quecksilber	Hg	100	101,6	Mitscherlich	0,984	1	0,016	0,016
Stickoxyd	NO_2	30	15,07	Bérard	2	2	0	0
Kohlenoxyd	CO	14	14	Cruikshank	1	1	0	0.
Wasser	HO	9	8,99	Regnault	1	1,5	0,5	1/3
Kohlensäure	CO_2	22	22,1	„	1	1,5	0,5	1/3
Stickoxydul	NO	22	22,07	„	1	1,5	0,5	1/3
Chlorwasserstoff . . .	HCl	36,5	18,31	Biot	2	3	1	1/3
Bromwasserstoff . .	HBr	81	39,46	Regnault	2,05	3	0,95	0,32
Jodwasserstoff . . .	HI	128,1	64,20	„	2	3	1	1/2

Jod	J	127,1	126,0	Dumas	1	2	1	½
Cyan	C_2N	26	26,87	Regnault	1	2	1	½
Schwefelwasserstoff .	HS	17	17,21	Gay-Lussac	1	2	1	½
Tellurwasserstoff . .	HTe	65,2	64,88	Bineau	1	2	1	½
Selenwasserstoff . . .	HSe	40,5	40,39	„	1	2	1	½
Schweflige Säure . .	SO_2	32	32,47	Berzelius	0,986	2	1,014	0,507
Selenige Säure . . .	SeO_2	55,5	58,24	Mitscherlich	0,944	2	1,056	0,528
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	38	38,20	Gay-Lussac	1	2,5	1,5	0,6
Schwefelsäure	SO_3	40	43,35	Mitscherlich	0,923	2,5	1,577	0,63
Phosphorwasserstoff .	PH_3	34	17,1	H. Rose	2	5	3	⅗
Arsenwasserstoff . .	AsH_3	78	38,95	Dumas	2	5	3	⅗
Chlorkohlenoxyd . .	$CO\,Cl$	49,5	50,03	Thomson	1	3	2	⅔
Schwefelchlorid . . .	$S\,Cl$	51,5	51,28	Regnault	1	3	2	⅔
Phosphorchlorid . .	PCl_5	208,5	52,91	„	4	12	8	⅔
Schwefelchlorür . . .	$S_2\,Cl$	67,5	67,5	„	1	4	3	¾
Arsenchlorür	$As\,Cl_3$	181,5	91,07	Dumas	2	8	6	¾
Phosphorchlorür . .	$P\,Cl_3$	137,5	68,55	Regnault	2	8	6	¾
Wismuthchlorid . . .	$Bi\,Cl_3$	314,5	164,1	Jacquelin	2	8	6	¾
Antimonchlorid . . .	$Sb\,Cl_3$	226,8	112,7	Mitscherlich	2	8	6	¾
Arsen	As	75	149,85	Regnault	0,5	2	1,5	¾
Phosphor	P	31	62,53	„	0,5	2	1,5	¾

Substanz	Formel	Aequivalentgewicht (A) $H = 1$	Specifisches Gewicht (a) $H = 1$		Wirkliches Atomvolumen $\left(\frac{A}{a}\right)$ $H = 1$	Ideelles Atomvolumen $H = 1$	Volumenverkleinerung durch Molekularanziehung	Molekularcondensation
Schwefel	S	16	96,19	Regnault	1/6	1	5/6	5/6
Arsenige Säure . . .	$As\,O_3$	99	200,26	Mitscherlich	0,5	3,5	3	6/7
Methyl	$C_2\,H_3$	15	14,978	Frankland	1	4	3	3/4
Aethyl	$C_4\,H_5$	29	28,958	„	1	7	6	6/7
Propyl	$C_6\,H_7$	43	42,774	Williams	1	10	9	9/10
Butyl	$C_8\,H_9$	57	56,080	„	1	13	12	12/13
Amyl	$C_{10}\,H_{11}$	71	70,794	Frankland	1	16	15	15/16
Caproyl	$C_{12}\,H_{13}$	85	84,250	Williams	1	19	18	17/19
Allyl	$C_6\,H_5$	41	42,214	Berthelot	1	8	7	7/8
Kakodyl	$C_4\,H_6\,As$	105	102,7	Bunsen	1	10	9	9/10
Methyloxyd	$C_2\,H_3\,O$	23	23,3	Dumas	1	4,5	3,5	7/9
Aethyloxyd	$C_4\,H_5\,O$	37	37,0	Gerhard	1	7,5	6,5	13/15
Amylmethyloxyd . .	$C_6\,H_7\,O$	51	51,49	Williamson	1	10,5	9,5	19/21
Amyläthyloxyd . . .	$C_7\,H_8\,O$	58	58,40	„	1	12	11	11/12
Kakodyloxyd	$C_4\,H_6\,As\,O$	113	109.2	Bunsen	1	10.5	9.5	13/15

Essigsäure - Anhydrid	$C_4 H_3 O_3$	51	50,16	Gerhard	1	6,5	5,5	11/13
Buttersäure - Anhydrid	$C_8 H_7 O_3$	79	77,78	„	1	12,5	11,5	23/25
Methylalkohol	$C_4 H_2 O_2$	32	16,19	Dumas	2	5	3	3/5
Aethylalkohol	$C_4 H_6 O_2$	46	22,97	Regnault	2	9	7	7/9
Amylalkohol	$C_{10} H_{12} O_2$	88	45,01	Dumas	2	18	16	8/9
Aethylsulfhydrat . .	$C_4 H_5 S . HS$	62	31,51	Liebig	2	10	8	4/5
Amylsulfhydrat . . .	$C_{10} H_{11} S . HS$	104	52,49	Krutsch	2	19	17	17/19
Methylformiat	$C_2 H_3 O . C_2 H O_3$	60	30,12	Dumas	2	8	6	3/4
Aethylformiat	$C_4 H_5 O . C_2 H O_3$	74	37,48	Liebig	2	11	9	9/11
Methylacetat	$C_2 H_3 O . C_4 H_3 O_3$	74	37,05	Dumas	2	11	9	9/11
Aethylacetat	$C_4 H_5 O . C_4 H_3 O_3$	88	44,24	„	2	14	12	6/7
Methylbenzoat . . .	$C_2 H_3 O . C_{14} H_5 O_3$	136	68,20	„	2	18	16	8/9
Aethylbenzoat . . .	$C_4 H_5 O . C_{14} H_5 O_3$	150	78,17	„	2 (?)	21	19	19/21
Aethylcyanat	$C_4 H_5 O . C_2 N O$	71	34,70	Wurtz	2	10	8	4/5
Methylcyanurat . . .	$3 (C_2 H_3 O) . C_6 N_3 O_3$	171	86,46	„	2	21	19	19/21
Aethylcyanurat . . .	$3 (C_4 H_5 O) . C_6 N_3 O_3$	213	107,48	„	2	30	28	14/15
Aethylborat	$3 (C_4 H_5 O) . Bo O_3$	145,9	76,76	Bowman	2	25	23	23/25
Methylchlorür	$C_2 H_3 Cl$	50,5	25,12	Regnault	2	6	4	2/3
Aethylchlorür	$C_4 H_5 Cl$	64,5	32,30	„	2	9	7	7/9
Amylchlorür	$C_{10} H_{11} Cl$	106,5	55,01	Balard	2 (?)	18	16	8/9
Aethylbromür	$C_4 H_5 Br$	109	54,27	Marchand	2	9	7	7/9
Methyljodür	$C_2 H_3 I$	142,1	70,59	Dumas	2	6	4	2/3
Aethyljodür	$C_4 H_5 I$	156,1	78,31	Marchand	2	9	7	7/9

Substanz	Formel	Aequivalent-gewicht (A) $H = 1$	Specifisches Gewicht (a) $H = 1$		Wirkliches Atomvolumen $\left(\frac{A}{a}\right)$ $H = 1$	Ideelles Atomvolumen $H = 1$	Volumenverkleinerung durch Molekularanziehung	Molekularcondensation
Amyljodür	$C_{10} H_{11} I$	198,1	96,50	Cahours	2	18	16	$^{8}/_{9}$
Methylfluorür	$C_2 H_3 F$	34	17,09	Dumas	2	6	4	$^{2}/_{3}$
Methylcyanür	$C_2 H_3 . C_2 N$	41	20,96	"	2	6	4	$^{2}/_{3}$
Aethylcyanür	$C_4 H_5 . C_2 N$	55	27,02	Pélouze	2	9	7	$^{7}/_{9}$
Aethylrhodanür . . .	$C_4 H_5 . C_2 N S_2$	87	43,63	Cahours	2	11	9	$^{9}/_{11}$
Methylen	$C_2 H_3 . H$	16	8,08	Regnault	2	5	3	$^{3}/_{5}$
Aethylen	$C_4 H_5 . H$	30	15,54	Frankland	2	8	6	$^{3}/_{4}$
Amylen	$C_{10} H_{11} . H$	72	35,65	"	2	17	15	$^{15}/_{17}$
Elaylgas	$C_4 H_3 . H$	28	14,14	Saussure	2	6	4	$^{2}/_{3}$
Benzin	$C_{12} H_5 . H$	78	39,79	Faraday	2	12	10	$^{5}/_{6}$
Nicotin	$C_{20} H_{14} N_2$	162	80,64	Barral	2	26	24	$^{12}/_{13}$

Die Tabelle lässt uns in mehreren characteristischen
ruppen die Molekularanziehung scharf hervortreten. Be-
achtet man zunächst die einfachen Stoffe, so findet man
isser den permanenten Gasen nur noch in dem Quecksilber-
ampf einen Stoff, bei dem die Molekularanziehung so ver-
hwindend klein ist, dass sie fast als gleich Null angesehen
erden kann. Man kann aus diesem Verhalten des Quecksilber-
ampfes darauf schliessen, dass die Wärmehüllen der Kerne so
bildet sind, wie bei den permanenten Gasen: daher muss die
ecifische Wärme von 1 Atom Quecksilberdampf mit der speci-
schen Wärme von 1 Atom Wasserstoff übereinstimmen, d. h.
eselbe muss, gemäss den Bestimmungen des §. 52, = 3,4 sein.

Da das Aequivalentgewicht des Quecksilbers gleich 100
i, so findet man daraus die specifische Wärme der Gewichts-
nheit Quecksilber = 0,034. Es sind mir keine Versuchszah-
n für die specifische Wärme des Quecksilberdampfes be-
nnt: aber im festen Zustande ist die specifische Wärme
s Quecksilbers = 0,032 und im flüssigen Aggregatzustande
sie = 0,033, also fast ebenso gross. Quecksilber scheint
her ein Körper zu sein, dessen specifische Wärme für alle
ei Aggregatzustände so annähernd gleich ist, dass die Werthe
afür nur zwischen den Grenzen 0,032 für den festen, 0,033
ir den flüssigen, und 0,034 für den luftförmigen Zustand lie-
en. Von den einfachen Stoffen bilden ferner Chlor, Brom,
od, Cyan eine Gruppe, welche in der Molekularwirkung,
ihrem Kernvolumen und im Atomvolumen vollständig
bereinstimmen. Es ist bekannt, dass diese Stoffe bei ihren
erbindungen mit Wasserstoff und mit Metallen chemisch
hnlich constituirte Stoffe liefern; dass sich diese Stoffe in
rganischen Verbindungen leicht ersetzen; und dass sie bei
hnlichen Verbindungen mit anderen Stoffen Krystalle lie-
rn, die als isomorphe auftreten. Aus der gleichartigen Wir-
ung der Molekularanziehung (für jeden der Stoffe = $1/2$
efunden) wird man aber auf die Fähigkeit des Umtausches
er Elemente gegeneinander bei zusammengesetzten chemi-
chen Verbindungen, die dadurch ihren Charakter nur wenig
ndern, und aus der Gleichheit der Atomvolume wird man
uf die Möglichkeit des leichteren Umtausches zu schliessen
erechtigt sein.

Arsen und Phosphor bilden eine Gruppe von zwei Elementen, welche mit Chlor u. s. w. zwar das Kernvolumen gemein haben, welche sich aber durch ihre sehr starke Molekularanziehung und in Folge dessen durch ihr merklich kleineres Atomvolumen von der vorigen Gruppe unterscheidet. Dieses Fürsichbestehen entspricht aber dem wirklichen Verhalten von Arsen und Phosphor auch bei den Verbindungen mit anderen Stoffen. Schwefel steht in Folge seiner starken Molekularwirkung ganz für sich da, und nähert sich in Bezug auf die stark condensirende Wirkung, welche der Molekularanziehung der ponderablen Schwefelkerne gegen die benachbarten gleichartigen Atome entspricht, den organischen Körpern, die sich alle durch eine besonders stark hervortretende Molekularwirkung auszeichnen.

Aus der Tabelle ist noch zu bemerken, dass Stickstoff und Kohlenoxyd, sowie dass Stickoxydul und Kohlensäure Körper sind, die zu je zweien im Atomgewicht, im specifischen Gewicht, im Atomvolumen, im Kernvolumen und in der Molekularcondensation vollständig übereinstimmen. Sie können daher nur noch in der Gestalt der ponderablen Kerne sowie in der Vertheilung des materiellen Stoffs innerhalb dieser Gestalt von einander abweichen. Die Kerngestalt kennt man nicht: aber die ungleichartige Vertheilung des Stoffs lässt sich aus der Zusammensetzung beurtheilen.

Bei den organischen Stoffen ergiebt sich der sehr einfache Satz, dass ihr Atomvolumen, unabhängig von der Anzahl der chemisch einfachen Elemente, welche den materiellen Kern bilden, entweder dem Atomvolumen eines Wasserstoffatomes gleich ist, oder dass es doppelt so gross ist, als dieses. Die Dampfdichte dieser Stoffe, bezogen auf die Dichte des Wasserstoffs als Einheit, wird daher durch eine Zahl ausgedrückt, welche der Aequivalentzahl entweder gleich ist, oder sie ist die Hälfte davon. Alle organischen Stoffe zeichnen sich durch eine sehr starke Molekularwirkung aus, wie man aus den Quotienten der letzten Columne der Tabelle entnehmen kann. Die Thätigkeit der Materie sehen wir daher bei den höheren organischen Verbindungen immer mehr und mehr hervortreten, und vielleicht beruht darin gerade die Schwierigkeit, welche man findet, wenn

man organische Verbindungen niederer Ordnung überhaupt aus den Elementen, oder wenn man höhere Verbindungen dieser Ordnung aus niederen herstellen will. Wie aus der ganzen Herleitung ersichtlich ist, beziehen sich die Quotienten, welche in der letzten Columne der Tabelle enthalten sind, nur auf die Anziehung, welche die materiellen Theile im Dampfzustande gegen gleichartige Moleküle ausüben. Der Einfluss der Molekularanziehung bei gemischten Dämpfen lässt sich bis jetzt aus den wenigen Versuchen, die darüber bekannt geworden sind, noch nicht auf eine genügende Weise ableiten.

Auf die Diffusion der gasförmigen Körper scheinen indessen die numerischen Bestimmungen über das Atomvolumen und über die Molekularanziehung von entschiedenem Einfluss zu sein.

Ueber die specifische Wärme der condensirbaren Gase und Dämpfe.

§. 58. Wir sind in dieser Wärmetheorie von der Hypothese ausgegangen, dass die Wärme etwas Raumerfüllendes ist, dass die Wärmemenge ein Product aus Dichtigkeit und Raum ist, dass die Temperatur den Grad der Dichtigkeit der Wärme an der Grenze der ponderablen Atomkerne bezeichnet, und dass für isolirte Körperatome, sowie für die uncondensirbaren Gase, die Dichtigkeit innerhalb der Wärmehülle eines Atomes von Innen nach Aussen hin mit der dritten Potenz der Entfernung vom Anziehungsmittelpunkt des Atoms aus abnimmt. Sobald die materiellen Kerne der Körper näher aneinander gerückt werden, kann sich die Wärmehülle jedes einzelnen Atomes nicht mehr unabhängig von der Einwirkung der Nachbaratome constituiren: es entstehen in Folge dessen am äusseren Umfange der Wärmehüllen stärkere Verdichtungen, als es das Gesetz der Abnahme nach den dritten Potenzen sonst ausspricht. In Folge dessen werden gleiche Atomvolume der festen, der flüssigen und der dampfförmigen Körper mehr Wärme einschliessen, als dies bei den permanenten Gasen der Fall ist. Wir haben für die permanenten

Gase, gemäss den Entwickelungen der §§. 5 und 51, gefunden, dass die Wärmemenge eines Atomes sowie das ganze Atomvolumen von dem Volumen des ponderablen Kernes bestimmt wird, dass man also die specifische Wärme eines Atomes kennt, wenn man nur das Volumen des ponderablen Kernes bestimmen kann: denn die specifische Wärme wird zu der vorhandenen Wärmemenge, bei derselben Temperatur und derselben Constitution der Wärmehüllen, in einem einfachen directen Verhältniss stehen. Darauf gründete sich die Uebereinstimmung, welche für das Product aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht für alle uncondensirten Gase sich herausstellte, so wie es im §. 52 näher dargestellt worden ist. Für die Körper im starren Aggregatzustande stellte sich nun sowohl bei den Elementen als auch bei den chemisch zusammengesetzten Körpern eine gleiche Uebereinstimmung heraus, indem man, gemäss §. 53, den verdichtenden Einfluss der Molekularkräfte auf die angrenzenden Wärmehüllen dahin präcisirte, dass man annahm, je kleiner das Atomvolumen ist, desto näher müssen die materiellen Kerne aneinander gerückt sein, desto stärker muss also die verdichtende Kraft der benachbarten Atome auf die Theile der Wärmehülle eines Atomes einwirken, welche der Oberfläche am nächsten liegen. Es zeigte sich dann, dass man den verdichtenden Einfluss der Molekularwirkung der Dichtigkeit des Stoffes direct oder, was dasselbe ist, dem Atomvolumen umgekehrt proportional setzen konnte. Streng genommen liegt darin, dass die specifische Wärme eines Atomes eine constante ist. Dieser Satz hat sich aber erfahrungsmässig als ungültig erwiesen: darum sind die Schlüsse, welche darauf leiteten, auch nicht allgemein gültig, und es sind die Zustände der Körper, für welche sie gelten, dem von anderen Schriftstellern angewandten Begriffe gemäss „correspondirende Zustände“ genannt worden.

Die leicht condensirbaren Gase und die Dämpfe weichen in Folge derselben Molekularanziehung von dem permanent gasförmigen Zustande ab, wie die starren Körper, und, obgleich die materiellen Kerne bei ihnen noch nicht so nahe aneinander gerückt sind, wie bei den festen Körpern, so fragt es sich doch, ob der Einfluss der materiellen Kerne auf die

ıstitution der Wärmehüllen der Nachbaratome auch hier
hweisbar ist, und ob er denselben Gesetzen unterliegt,
che für die starren Elemente gelten? Aus der specifischen
rme der leicht condensirbaren Gase und der Dämpfe lässt
ı zunächst schliessen, dass überhaupt eine Verdichtung in
Nähe der Oberfläche der Wärmehüllen der Atome statt-
ınden hat, von der die Molekularanziehung die den ideell-
förmigen Zustand störende Ursache gewesen sein muss.
ss aber die verdichtende Kraft, welche die benachbarten
teriellen Kerne auf die der Oberfläche der Wärmehüllen
es Atomes nahen Aethertheile ausübt, nicht genau im
fachen directen Verhältniss zur Dichtigkeit des Gases,
) im umgekehrten Verhältniss zum Atomvolumen steht,
s lässt sich schon aus dem Umstande schliessen, dass sonst
e Verbindung mehrerer Atome immer dieselbe Wärme-
nge enthalten müsste, als die Bestandtheile, und dass
ın bei der Verbindung zweier permanent gasförmigen Kör-
zu einem dampfförmigen keine Wärme frei werden
ınte. Nichtsdestoweniger lässt sich der Einfluss, den die Mo-
ularwirkung nach der angegebenen Richtung hin ausübt,
:h für die condensirbaren Gase und Dämpfe nachweisen,
ın man die specifische Wärme der Atome dieser Körper
echnet. Legt man daher, als annähernd richtig, das
setz, welches für die starren Körper bei corre-
ındirenden Zuständen gilt, auch für die condensir-
·en Gase und Dämpfe zu Grunde, nimmt man also
dass bei der Erhitzung es auf die Grösse des Atomvolu-
ıs nicht ankommt, weil bei kleineren Atomvolumen eine
·kere Verdichtung der Wärme in der Nähe der Oberfläche
Wärmehüllen erfolgt: dann bleibt die Wärmemenge, welche
Erhitzung des Atomes dient, genau so wie bei den per-
ıenten Gasen, nur noch von dem Kernvolumen der Körper
von der Wärme, die sich in der Nähe derselben, im In-
n der Wärmehüllen ablagert, abhängig, und wird, je nach
ən Grösse, bei den Elementen im Verhältniss von $^1/_2$: 1 : 2
ıen; bei den zusammengesetzten Körpern aber sich aus
Summe der Kernvolume der Bestandtheile berechnen
en. Es wird daher das Product aus der specifischen
ırme und dem Atomgewicht, getheilt durch das

Kernvolumen, auch bei den condensirbaren Gasen und Dämpfen nahezu dieselbe Zahl liefern müssen. Die mir zugänglichen Werthe für die specifische Wärme einiger Gase und Dämpfe habe ich, Regnault's*) Angaben gemäss, in der auf Seite 166 stehenden Tabelle angeführt, mit dem Aequivalentgewicht multiplicirt; und durch das Kernvolumen, welches sich aus der chemischen Formel entnehmen lässt, dividirt. Die letzte Columne enthält die so berechneten Zahlenwerthe.

Es wird sogleich bemerkt werden, dass Kohlensäure und Stickoxydul sehr weit von dem mittleren Werthe der anderen Körper abweichen: aber diese Gase nähern sich auch sehr den permanent gasförmigen Körpern, und wenn sie selbst permanent gasförmig wären, so müsste der dabei verzeichnete Werth 3,4 sein: so wie es den Bestimmungen des §. 52 entspricht. Man kann daher wohl sagen, dass die Abweichungen nach der Richtung hin liegen, in welcher sie sich auch der Theorie nach haben vermuthen lassen.

Vom Mittel der anderen Werthe zeigen dann noch Elaylgas, Methylen und Aethylchlorür starke Abweichungen nach der entgegengesetzten Richtung. Die anderen Werthe dagegen stimmen so ziemlich überein. Für diese Körper wird sich daher auch die specifische Wärme aus derselben Zahl (das Mittel der angeführten Werthe ist 2,3), indem man mit dem Kernvolumen multiplicirt und durch das Aequivalentgewicht dividirt, mit ziemlicher Genauigkeit berechnen lassen.

Wenn man bedenkt, dass die specifische Wärme der angeführten Stoffe nach Regnault's Bestimmungen zwischen 0,0939 (für Zinnchlorid) und 0,5929 (für Methylen), also um das $6^1/_2$fache variirt, dass die Aequivalentzahlen von 9 (für Wasser) bis auf 181,5 (für Arsenchlorür), also um das 20fache verschieden sind, so kann man sich durch die Reductionen, welche durch die Division mit den Kernvolumen in die Pro-

*) Siehe Bödeker, Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, Dichtigkeit etc. der Gase. Göttingen, 1857; oder Jahresbericht von Liebig und Kopp 1853, S. 79. Die Originalmittheilungen findet man Comptes rendus de l'Académie T. XXXVI, p. 676.

ducte jener Zahlen hervorgebracht werden, bei der annähernden Uebereinstimmung, welche dadurch erreicht wird — so glaube ich, — der Hoffnung hingeben, dass die Richtung, in welcher sich die Untersuchung bewegt hat, dem erreichbaren Ziele zugewandt ist.

Bei der Bestimmung der Kernvolume der Körper sind auch hier C und O = ½, H und N = 1, sowie Cl, As, Br = 2 gezählt, so wie es den früheren Bestimmungen entspricht. Man findet daher auch in den Resultaten dieser Tabelle eine Bestätigung der früher getroffenen Bestimmungen.

(Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

Ueber den Einfluss, welchen die Umänderung der chemischen Formeln auf die Beziehungen äussert, welche für die specifische Wärme hier abgeleitet worden sind.

§. 59. Um das Wesentliche der Untersuchungen über die specifische Wärme von den hypothetischen Hülfsmitteln, die bei diesen Untersuchungen gebraucht wurden, möglichst zu sondern, und um das Thatsächliche klarer hervortreten zu lassen, wollen wir die in Betracht gezogenen Hypothesen jetzt selbst untersuchen.

Wie aus der ganzen Darstellung hervorgeht, werden für dieselbe

1) die Hypothese über die atomistische Zusammensetzung der Körper, und
2) die Hypothese über die besondere Natur der Wärme gebraucht.

Letztere dient als Grundlage der Betrachtung, und muss deshalb von uns als unabänderlich angesehen werden, insofern die daraus abgeleiteten Resultate als Stützpunkte für die Richtigkeit dieser Hypothese geltend gemacht werden sollen.

Mit der Hypothese über die atomistische Zusammensetzung der Körper verhält es sich jedoch anders.

Thatsächlich lässt sich durch die Elementaranalyse nur

Tabelle

über die specifische Wärme einiger condensirbarer Gase und Dämpfe.

Substanz	Formel	Kernvolumen s (Summe der Elemente)	Aequivalent oder Atomgewicht	Specifische Wärme der Gewichtseinheit nach Regnault	Specifische Wärme eines Atomes, reducirt auf die Volumeneinheit
Wasser	HO	1,5	9	0,4750	2,85
Kohlensäure	CO_2	1,5	22	0,2164	3,17
Stickoxydul	NO	1,5	22	0,2238	3,28
Chlor	Cl	2	35,5	0,1214	2,15
Brom	Br	2	80	0,0552	2,20
Schwefelwasserstoff	HS	2	17	0,2423	2,06
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2,5	38	0,1575	2,39
Ammoniak	NH_3	4	17	0,5080	2,16
Aether	C_4H_5O	7,5	37	0,4810	2,37
Alkohol	$C_4H_6O_2$	9	46	0,4513	2,30
Elaylgas	C_4H_3H	6	28	0,3694	1,72
Methylen	C_2H_3H	5	16	0,5929	1,90
Aethylchlorür	C_4H_5Cl	9	64,5	0,2737	1,96
Aethylbromür	C_4H_5Br	9	109	0,1816	2,20
Aethylsulphür	C_4H_5S	8	45	0,4005	2,25
Aethylcyanür	$C_4H_5 . C_2N$	9	55	0,4255	2,60
Elaylchlorür	$C_4H_3Cl . HCl$	10	99	0,2293	2,27
Aethylacetat	$C_4H_5O . C_4H_3O_3$	14	88	0,4008	2,51
Chloroform	C_2HCl_3	8	119,5	0,1568	2,34
Aceton	C_3H_3O	5	29	0,4125	2,39
Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$	26	136	0,5061	2,64
Phosphorchlorür	PCl_3	8	137,5	0,1346	2,31
Arsenchlorür	$AsCl_3$	8	181,5	0,1122	2,54
Zinnchlorid	$SnCl_2$	5	129	0,0939	2,42
Titanchlorid	$TiCl_2$	5	96	0,1263	2,43

das Verhältniss feststellen, nach dem die Zusammensetzung einer Substanz geschehen ist. So enthält z. B.:

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Essigsäure	in 100 Theilen	39,96	6,74	53,30
Kohlensäure	„ „ „	27,65	—	72,35

und dies sind Resultate, welche sich durch Versuche als thatsächlich bestehend immer wieder ableiten lassen.

Dem Uebereinkommen der Chemiker gemäss wird die Zusammensetzung der Körper durch Formeln ausgedrückt, wie dies auch in den früheren Paragraphen hier geschehen ist. Wenn man nun das Gewicht des Wasserstoffs als 1 setzt, so findet man, gemäss der früher gegebenen Aequivalentzahlen für 1 Atom

Kohlenstoff $C = 6$ Gewichtstheile
Wasserstoff $H = 1$ „
Sauerstoff $O = 8$ „

Die Zusammensetzung der beiden Säuren kann dann ausgedrückt werden durch

Essigsäure $= CHO$, $C_2H_2O_2$, oder ein Multiplum,
Kohlensäure $= CO_2$, C_2O_4, „ „ „

und dies ist ein Ausdruck, der durch Uebereinkunft eine bestimmte Thatsache bezeichnet.

Auf Grund gewisser chemischer Reactionen ist man dann weiter darüber übereingekommen, zu schreiben:

Essigsäure $C_4H_4O_4$
Kohlensäure CO_2.

Diese Schreibweise enthält nur die empirischen Formeln für die dadurch bezeichneten Substanzen. Da nur die Anzahl und die Natur der Elemente für diese Betrachtung von Einfluss ist, so sind wir in der atomistischen Wärmetheorie von der rationellen Formel, welche eine gewisse Anzahl von chemischen Reactionen ausdrückt, sowie auch von den Constitutionsformeln, welche die Reihenfolge in der Nebeneinanderlagerung der Atome ausdrücken sollen, vollständig unabhängig.

Aber die Beziehungen, welche für die specifische Wärme der zusammengesetzten Körper abgeleitet worden sind, bleiben auch noch davon unabhängig, ob man

Essigsäure $C_4 H_4 O_4$ oder $C_8 H_8 O_8$ u. s. w.

schreibt, denn mit der Verdoppelung der Elemente der Formel wird gleichzeitig das Atomgewicht und das Kernvolumen der ponderablen Substanz verdoppelt, welches, für die hier dargestellten Beziehungen, der Aenderung eines Quotienten gleichkommt, bei dem man Zähler und Nenner mit 2 multiplicirt hat. Die Beziehungen, welche für die specifische Wärme der chemisch zusammengesetzten Körper hergeleitet worden sind, werden daher auch von der Verdoppelung oder der Halbirung einer Formel gar nicht berührt, und sind daher von einer solchen Veränderung unabhängig.

Von dem Einfluss, welchen die chemische Typentheorie auf die Beziehungen äussert, welche für die specifische Wärme der Atome aller Körper abgeleitet worden sind.

§. 60. Im Verlaufe der Darstellungen der molekularen Veränderungen, welche bei chemischen Processen, den Anschauungen der „Typentheorie" nach, vor sich gehen, ist man darauf geführt worden, nicht allein für alle zusammengesetzte Körper eine Vereinigung von mindestens zwei Atomen zu einem Molekül anzunehmen, sondern man setzt auch für die einfachen (bis jetzt unzerlegten) Körper voraus, dass die geringste, bis jetzt frei existirende Menge (ein Molekül) aus mehreren aneinander gelagerten Atomen bestehe. Nach dieser Anschauung*) wird man auf die Annahme geführt, dass es zwei verschiedene „kleinste Mengen" Stoff giebt, die als Atom und als Molekül bezeichnet werden können. Man bezeichnet als Atom die kleinste chemisch untheilbare Menge von Materie, die man in Verbindungen antrifft.

Man bezeichnet als Molekül die kleinste Menge von Substanz, welche im freien Zustande existiren kann, die also als kleinste bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt.

---

*) Siehe Lehrbuch der organischen Chemie von Dr. A. Kekulé, Erlangen 1859, S. 97.

Danach existiren die Atome nie im freien Zustande, und sind auch durch chemische Einwirkung nicht veränderlich, während die Moleküle im freien Zustande vorkommen und bei chemischen Metamorphosen verändert werden.

Nach der „Typentheorie" wird es für die Atomgrösse wahrscheinlich gemacht*), dass einige einfache Stoffe, vor allen Dingen ist Sauerstoff und Kohlenstoff zu erwähnen, nicht in den kleinsten Mengen, wie es bisher immer angenommen worden ist, existiren, sondern dass man, geleitet durch eine grosse Anzahl von Analogien und gestützt durch eine sehr erleichterte Klassification der auftretenden Metamorphosen, die Atomgewichte dieser Stoffe verdoppeln müsse.

Man hat danach für die Atomgewichte von

Sauerstoff = 16, Kohlenstoff = 12,
Schwefel = 32 u. a. m.

zu rechnen, während Wasserstoff = 1 angenommen wird.

Wenn diese Anschauungen allgemein getheilt werden, so wird dadurch die atomistische Wärmetheorie an Einfachheit gewinnen. Denn O und C haben wir als Körper bezeichnen müssen, welche mit den Atomzahlen der älteren chemischen Theorie als Halbvolume bezeichnet werden mussten, während die ponderable Substanz von H als Volumeneinheit dient. Durch die Nebeneinanderlagerung zweier Sauerstoff- oder Kohlenstoffkerne würden daher die halbvolumigen Körper aus dieser Wärmetheorie ganz verschwinden, ohne dass sonst Etwas dadurch geändert wird.

Nach den Principien der Typentheorie wird es ferner wahrscheinlich gemacht, dass im freien Zustande die Atome von Wasserstoff, Chlor u. s. w. schon als Doppelatome existiren, und so ein Molekül bilden. Die Moleküle dieser Stoffe wären demnach (HH), (ClCl) u. s. w.

Da wir den Raum, welchen 1 Wasserstoffatom einnimmt, als Einheit für die Atomvolume aller anderen Gasarten angenommen haben, so erfüllt 1 Molekül Wasserstoff (HH)

*) A. a. O. S. 100.

einen Raum = 2. Ebenso ist es für Chlor und für andern Stoffe.

Ein Molekül Sauerstoff erfüllt daher ebenfalls denselben Raum, wenn man sich dies Molekül als (OO) im freien Zustande denkt.

Durch eine fortgesetzte Betrachtung gelangt man zu dem Schluss: dass die physikalischen Gasmoleküle aller Körper einen gleichen Raum einnehmen, oder, mit anderen Worten, dass die relative Raumerfüllung oder das Atomvolumen bei allen gasförmigen Körpern im freien Zustande gleich gross ist.

Wir finden demnach, dass durch eine solche Betrachtung die halbvolumigen Körper O und C zunächst auf einvolumige gebracht werden, und diese liefern dann, durch paare Aneinanderlagerung, die zweivolumigen. Aus der Tabelle Seite 154 ist aber ersichtlich, dass auch alle zusammengesetzten Gase und Dämpfe nur zweivolumige sind. Man gelangt daher so für alle einfachen und zusammengesetzten Körper zu demselben Maass für die relative Raumausfüllung eines Moleküls im freien Zustande.

Sollen die chemischen Formeln nun so umgewandelt werden, dass sie dieser Auffassung entsprechen, so ist einleuchtend, dass wir für alle Substanzen, die früher als einvolumige bezeichnet worden sind, eine Verdoppelung der Elemente auszuführen haben werden, damit die chemische Bezeichnung als „Molekularformel“ angesehen werden kann.

Die Molekularformel für Wasser ist daher H_2O. Hierin liegt: 16 Gewichtstheile O und 2 Gewichtstheile H sind im Wasser enthalten; 2 Volume H und 1 Volumen O bilden Wasserdampf, und das Volumen, welches 1 Molekül (H_2O) Wasserdampf einnimmt, ist gleich dem Volumen, welches 1 Molekül Wasserstoff (H_2) einnimmt. Man erkennt daher zugleich aus der Molekularformel, dass sich 2 Volume Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff bei der Verbindung zu Wasser von 3 auf 2 Volume verdichtet haben.

Aehnliche Resultate lassen sich auch aus den Molekularformeln aller anderen Gase und Dämpfe ableiten.

Werden nun die chemischen Formeln in „Molekularformeln“ umgewandelt, also werden dieselben soweit vervielfacht, bis das Atomvolumen dem Volumen eines Doppelatomes Wasserstoff (= 1 Molekül) gleich wird, so wird man finden, dass die Molekulargewichte (die Aequivalentzahlen der Elemente) dann zugleich in demselben Verhältniss zu einander stehen wie die specifischen Gewichte der dampfförmigen Körper. Da bei den Molekularformeln $H_2 = 2$ als Volumeneinheit dient, so muss man zunächst die Zahl, welche dem chemischen Molekulargewicht der Substanz entspricht, durch 2 dividiren, um so das Gewicht der Volumeneinheit, bezogen auf $H = 1$, zu erhalten. Da das specifische Gewicht gewöhnlich auf Luft als die Einheit bezogen wird, so muss man die so erhaltene Zahl noch mit dem specifischen Gewicht des Wasserstoffs, mit 0,0692, multipliciren, und man wird so das specifische Gewicht aus der Molekularformel direct abzuleiten im Stande sein. Durch die Einfachheit in der Bestimmung der Dampfdichte und des specifischen Gewichtes der dampfförmigen Körper werden sich die Molekularformeln der „Typentheorie“ ebenfalls besonders empfehlen.

Wie schon im vorigen Paragraphen angeführt worden ist, wird durch die Verdoppelung oder durch die Halbirung einer Formel, wenn solche vom chemischen Standpunkte aus nothwendig geworden ist, in den Beziehungen, welche für die specifische Wärme der zusammengesetzten Körper abgeleitet worden sind, Nichts geändert: also werden die Darstellungen dieser Wärmetheorie auch von den Umänderungen der chemischen Formeln in die Molekularformeln der Typentheorie im Wesentlichen gar nicht berührt.

Anhang.

Wenn man die im letzten Kapitel gewonnenen Resultate in Verbindung mit den Entwickelungen des ersten Theiles und in Beziehung auf die Grundlagen der atomistischen Wärmetheorie prüft, so wird man finden, dass die Wärme

Druck und Papier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

T a b e

beim gesätt

6. Arbeit, welche bei der Dampfbildung geleistet wird $Apu = \frac{pr}{T\frac{dp}{dt}}$
30,26
31,52
31,90
32,30
32,91
33,22
33,66
34,11
34,59
35,06
35,53
36,00
36,50
36,98
37,46
37,93
38,40
38,86
39,31
39,73
40,17
40,61
41,02
41,43
41,84
42,23
42,62
42,99
43,36
43,72
44,09
44,42
44,77
45,11
45,43
45,75
46,06
46,38
46,66
46,96
47,24

uner so zusamm









